

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN
Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – FANAT
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Lessandro Jorge de Lima

Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de
Nanopartículas $\text{FeCo@CoFe}_2\text{O}_4$

Mossoró-RN

2015

Lessandro Jorge de Lima

**Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de
Nanopartículas FeCo@CoFe₂O₄**

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-graduação em Física como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. João Maria Soares

Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Lopes de Vasconcelos

Mossoró-RN

2015

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Lima, Lessandro Jorge de
Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de Nanopartículas
FeCo@CoFe₂O₄ . / Lessandro Jorge de Lima. - Mossoró, RN, 2015.

79 f.

Orientador(a): Prof. Dr. João Maria Soares

Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Física.

1. Ferrita de cobalto (CoFe₂O₄). 2. Liga ferro-cobalto (FeCo). 3. Estrutura núcleo-camada. I. Soares, João Maria. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 530

Lessandro Jorge de Lima

**Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de
Nanopartículas FeCo@CoFe₂O₄**

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-graduação em Física como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em 30/03/2015

Banca Examinadora

Prof. Dr. João Maria Soares

Orientador

UERN

Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Examinador externo

UFC

Prof. Dr. Vamberto Dias de Mello

Examinador interno

UERN

Dedico esta dissertação a minha mãe Liduina Martins de Lima, a meu pai Laerte Lopes de Lima (“in memoriam”), a minha irmã Laerlide Maria de Lima e a minha namorada Leidiane Lima dos Santos.

*“Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte,
não temerei mal nenhum, porque Tu estás comigo”*

(Salmo 23:4)

Agradecimentos

A Deus por me conceber forças para continuar trilhando minha trajetória acadêmica. Agradeço ao meu orientador, ao meu coorientador pela atenção e dedicação nas orientações que foram essenciais para o desenvolvimento das minhas atividades.

A meus amigos de laboratório Cintia, Ozivan, João Neto, Elvis, Felipe, Flora, Veruska, Euclides, Meirielle e Rair Macêdo que tanto me ajudaram. A meus amigos da FAFIDAM Adriano, Marcelo, Daniele, Leandro, Marcelo, Tiago, Nina pela força e ajuda em momentos difíceis.

A meus amigos Vanessa, Mackson, Isadora, Ana Carolina, Diego Alves, Diego Rodrigues, Valber pelo apoio e convivência.

Aos professores Dr. Marco Morales, Dr. Nilson Sena e Dr. Edésio Barbosa pelos ensinamentos.

A todos os professores e ex-professores de Física da FAFIDAM-UECE: Carlos Braga, Aureliano, José Alves, Roberval, Miguel Petrarca, Vladson, Robson Sanábio e Wagner aos quais devo minha formação. Não poderia faltar o professor que me deu os ensinamentos iniciais e que suas aulas me inspiraram: Francisco Alves Bezerra Neto, muito obrigado.

Aos secretários Tiago Martins, Thiago Mendes e Rosita Rodrigues por todo o apoio durante o período do mestrado.

À CAPES por financiar meu mestrado.

A minha família e ao meu grande amor por me ajudar quando eu preciso.

Resumo

Nanopartículas ferromagnéticas foram obtidas por meio de redução química entre uma solução de boroidreto de sódio e uma solução polimérica salina de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente preparada sem glutaraldeído (AM1) e uma outra com a adição de glutaraldeído (AM2). Os tamanhos das partículas calculadas por difração de raios X indicou que AM1 e AM2 possuem tamanhos médios de 12,6 nm e 32,9 nm, respectivamente. As curvas de histereses da amostra AM1, depois de calcinadas, mostraram um campo coercivo (H_c) de 1,0 kOe e 0,26 kOe para as temperaturas de 5 K e 100 K, respectivamente. Esta amostra possui uma fina casca de CoFe_2O_4 (~ 2 nm), magneticamente desordenada, que pouco contribui para a coercividade e a magnetização de saturação. Na amostra AM2 os laços de histereses a 5 K e 100 K apresentaram uma deformação característica, mostrando contribuições de duas fases magnéticas efetivamente acopladas. Os valores maiores de campo coercivo 2,6 kOe e 1,5 kOe, para as temperaturas de 5 e 100 K, respectivamente, são devido a grande espessura da camada de CoFe_2O_4 (~ 8 nm) que é magneticamente duro. Nas medidas FC foi observada uma transição em torno de 100 K, típica de uma fase vidro de spin que é oriunda da casca da ferrita amorfa. O congelamento dos spins superficiais, explica a contribuição adicional nos laços de histerese em 5 K para H_c e a magnetização de campo máximo.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), liga ferro-cobalto (FeCo), estrutura núcleo-camada.

Abstract

Ferromagnetic Nanoparticles were obtained by chemical reduction of a sodium borohydride solution and a saline polymer solution of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previously prepared without glutaraldehyde (AM1) and another with the addition of glutaraldehyde (AM2). The Rietveld refinement X-ray diffraction indicated that AM1 and AM2 have average sizes of 12.6 nm and 32.9 nm, respectively. The hysteresis curves of AM1 comp then calcined showed a coercive field (H_c) of 0.26 kOe and 1.0 kOe for the temperatures of 100 K and 5 K respectively. This sample has a thin shell CoFe_2O_4 (~ 2 nm), magnetically disordered, which contributes little to the coercivity and saturation magnetization. In the sample AM2 the hysteresis loops at 5 K and 100 K showed a characteristic deformation, showing contributions of two magnetic phases effectively coupled. The highest values of coercive field 2.6 kOe and 1.5 kOe, for the temperatures of 5 and 100 K, respectively, are due to thick layer of CoFe_2O_4 (~ 8 nm) that is magnetically hard. In FC measures a transition was observed around 100 K, a typical spin glass phase which is derived from the bark of amorphous ferrite. The freezing of surface spins, explains the additional contribution in the hysteresis loops at 5 K for H_c and the maximum field magnetization.

Keywords: Cobalt ferrite (CoFe_2O_4), alloy iron-cobalt (FeCo), core-shell structure.

Lista de Figuras

1.1	(a) Ciclo de histerese do módulo da indução magnética B em função do módulo do campo magnético H . (b) Ciclo de histerese do módulo da magnetização M em função do módulo do campo magnético H	19
1.2	(a) Ciclo de histerese construído com 85 % de fase magneticamente dura e 15 % de fase magneticamente mole. (b) Ciclo de histerese construído com 15 % de fase magneticamente dura e 85 % de fase magneticamente mole.	20
1.3	(a) Ilustração de um material ferromagnético que apresenta multidomínios, (b) monodomínio e (c) material em estado superparamagnético.	21
1.4	(a) Partícula magnética com eixo de fácil magnetização. (b) Barreira de energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer reversão.	22
1.5	Superposição de H/T que demonstra o comportamento superparamagnético de partículas cobalto de raio 27 \AA formado por precipitação em cobre – 2 % liga de cobalto.	23
1.6	Representação esquemática dos ciclos de histereses em nanocompósitos exchange-spring.	24
1.7	FC da amostra MnFe_2O_4 medido em uma campo de 10 Oe.	26
1.8	Esboço esquemático de momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente em uma matriz metálica, e o resultando no gráfico da integral de troca com uma função da distância.	27
1.9	Momento atômico médio para uma variedade de ligas binárias como uma função da sua composição.	28

1.10	(a) Estrutura bcc e (b) estrutura ordenada CsCl.	29
1.11	Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica.	31
1.12	(a) Quitina e (b) Quitosana.	33
1.13	Estruturas propostas para complexos de Cu (II) com quitosana: (a) Modelo do pendente; (b) Modelo da ponte.	35
1.14	Estruturas propostas para complexos de Cu com quitosana com a participação da hidroxila C3.	36
1.15	Fórmula estrutural do glutaraldeído.	37
1.16	Reação de reticulação da quitosana com glutaraldeído.	37
1.17	Representação da reticulação das cadeias de quitosana pela reação com o glutaraldeído.	38
2.1	Reator utilizado no procedimento experimental.	42
2.2	Resumo das etapas da síntese das amostras FeCo@CoFe ₂ O ₄	44
2.3	Difratômetro de raios X.	45
2.4	Difratômetro de Raios-X do LAMOp.	46
2.5	PPMS do LAMOp.	51
2.6	Esquema ilustrativo do espectrômetro Mössbauer.	52
3.1	Difratogramas de raios X das amostras de com e sem glutaraldeído.	55
3.2	Difratogramas de raios X das amostras AM1 e AM2 após o tratamento térmico de 380 °C por 2 h.	56
3.3	Imagens do MEV para a amostras AM1 (a) e AM2 (b). (c) Histograma para a amostra AM2.	58
3.4	FC-ZFC da amostra AM1 e AM2 calcinadas.	60
3.5	Ciclos de histereses magnético para a amostra AM1 e AM2.	61
3.6	Espectros Mössbauer obtidos em $T = 300$ K para amostra AM1 (a) e AM2 (a). Os espectros foram ajustados usando o programa Normos.	62

Lista de Tabelas

1.1	Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.	31
1.2	Esquema de distribuição dos momentos magnéticos da CoFe_2O_4	32
2.1	Reagentes utilizados.	40
2.2	Dados iniciais das soluções.	41
3.1	Parâmetros estruturais obtidos com o refinamento Rietveld das amostras. .	57
3.2	Parâmetros do espectro Mössbauer para a amostra AM1.	63
3.3	Parâmetros do espectro Mössbauer para a amostra AM2.	64

Lista de Símbolos

A_m : constante de troca da fase mole para o modelo “*exchange spring*”

B : indução magnética

b_m : diâmetro crítico da fase do material mole para o modelo “*exchange spring*”

D_c : diâmetro crítico

D : diâmetro médio

H : campo magnético

H_c : coercividade

H_{hf} : campo hiperfino

I_i^{calc} : intensidade calculada para cada ponto

I_i^{obs} : intensidade observada para cada ponto

J : constante de troca

h, k, e l: índices de Miller

i, j, k e n : índices da somatória

K_a : constante de anisotropia

k_B : constante de Boltzmann

K_d : constante de anisotropia da fase dura para o modelo exchange spring

m : massa

M : magnetização

M_M : massa molar

M_s : magnetização de saturação

\mathfrak{M} : molaridade

N : o número de mols

T : temperatura absoluta

T_c : temperatura de Curie

T_f : temperatura de congelamento de spins

V : volume

$w_i = \frac{1}{I_i^{\text{obs}}}$: peso para cada ponto na medida

ΔE_q : desdobramento quadrupolar

δM : função de minimização

δ : deslocamento isomérico

μ : momento magnético

τ_m : tempo de medida

Sumário

Introdução	16
1 Revisão da Literatura	18
1.1 Ferromagnetismo	18
1.2 Superparamagnetismo	21
1.3 “ <i>Exchange spring</i> ”	24
1.4 Vidro de spin	25
1.5 Liga metálica ferro-cobalto	28
1.6 Ferrita de cobalto	30
1.7 Quitosana e Quitina	33
1.7.1 Interações com íons metálicos	35
1.8 Reticulação	37
2 Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização	39
2.1 Materiais utilizados	39
2.2 Síntese das amostras de núcleo de liga metálica de ferro-cobalto e da camada de ferrita de cobalto (FeCo@CoFe ₂ O ₄)	40
2.3 Métodos de Caracterização	44
2.3.1 Difração de Raios X	45
2.3.2 O método de Rietveld	46
2.3.3 Magnetometria de Amostra Vibrante	50
2.3.4 Espectroscopia Mössbauer	51

3	Resultados e discussões	54
3.1	Difração de raios X	54
3.2	Magnetometria de amostra vibrante	59
3.2.1	“ <i>Zero-Field-Cooling</i> ” (ZFC) e “ <i>Field-Cooling</i> ” (FC)	59
3.2.2	Histereses	60
3.3	Espectroscopia Mössbauer	62
4	Conclusões	65
	Referências Bibliográficas	74
	Apêndice: Depósito de Patente	75

Introdução

Magnetismo é um das disciplinas científicas mais antigas, mas ainda presente na vanguarda da era da nanotecnologia emergente [1]. A investigação do magnetismo tem revelado diversas aplicabilidades, dentre as quais podemos citar o nanomagnetismo, que tem se mostrado de grande importância desde a produção de sensores [2] à produção de HDs [3, 4], como também aplicado à área de biomedicina [4, 5] no que diz respeito aos materiais superparamagnéticos com aplicações em hipertermia [6].

Os objetivos do nanomagnetismo podem ser completamente resumidos como [1]:

- 1) criar;
- 2) explorar e;
- 3) entender os materiais nanomagnéticos novos e os fenômenos relacionados.

Ímãs permanentes são uma parte essencial de nossa vida diária sendo usados em inúmeras aplicações, inclusive em alto-falantes, fontes de campo magnético, atuadores, sistemas de levitação, dispositivos médicos e motores, entre outros [4].

Materiais nanométricos que apresentam uma estrutura núcleo-casca (*core-shell*) têm sido amplamente estudados tanto na produção como no aperfeiçoamento de dispositivo, com objetivos de descobrir ou obter novas propriedades e, posteriormente, buscar aplicações econômicas e melhoramento na vida cotidiana. Por exemplo, os melhores materiais magnéticos duros disponíveis apresentam moderada magnetização de saturação M_s , em relação a muitos materiais magnéticos moles. Os melhores ímãs são caros por causa do

uso de terra-raras. Mas estudos recente [7] mostram que estes materiais podem ser substituídos por uma estrutura núcleo-casca desde que tenham certas características específicas [8].

Nanopartículas magnéticas também oferecem uma promessa para uso em hipertermia local ou terapia por termoablação do câncer. Hipertermia magnética usa nanopartículas para aquecer regiões cancerosas em um campo de rádio frequência. As nanopartículas metálicas têm momentos magnéticos maiores que os óxidos de ferros, permitindo aquecimento semelhante a concentrações mais baixas. Uma estrutura núcleo-casca de Fe-Co que tem a proteção de CoFe_2O_4 como camada que reverte o núcleo, ajuda na funcionalização e melhora a biocompatibilidade das nanopartículas magnéticas [9].

Termoterapia para tratamento de câncer inclui hipertermia e a termoablação. Hipertermia envolve a elevação da temperatura da região de tumor entre 42–46 °C por um período estendido de tempo. A termoablação recorre ao processo de aquecer as células cancerosas por um período de tempo relativamente curto a temperaturas mais altas de até 56 °C, para causar necrose difundida, coagulação, ou carbonização de tecido canceroso. Vasos sanguíneos são pobremente desenvolvidos dentro dos tecidos cancerosos e tem uma baixa resistência térmica que tecido saudável [9].

O projeto, síntese, caracterização, e implementação de novas nanopartículas ferromagnéticas, bem como suas ligas foram de interesse significativo durante a última década. As ligas FeCo vêm especificamente ganhando interesse devido à magnetização elevada junto a uma alta temperatura de Curie [10]. Estas ligas ferromagnéticas têm sido preparadas por vários processos.

Esse trabalho busca sintetizar e caracterizar um sistema de estrutura núcleo-casca formada por um núcleo de liga metálica ferro-cobalto e revestida por ferrita de cobalto, produzido por um novo processo de síntese, utilizando o método de redução química em solução aquosa de quitosana.

Capítulo 1

Revisão da Literatura

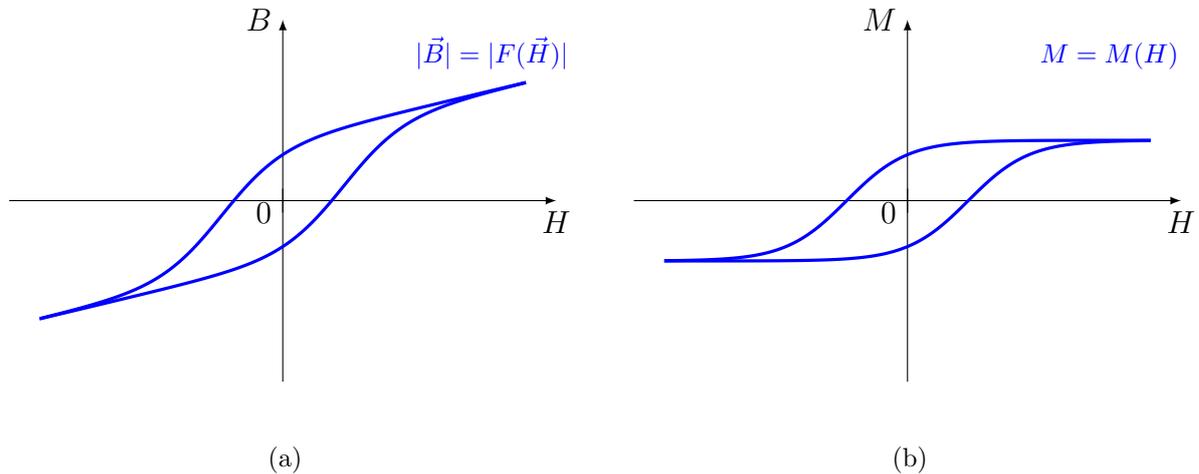
Nesse capítulo serão discutidos os princípios básicos estudados no decorrer desta dissertação. Iniciaremos por uma breve introdução ao magnetismo. Veremos ainda algumas propriedades da liga metálica ferro-cobalto (FeCo), da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), da quitosana e por fim uma breve introdução ao método de Rietveld.

1.1 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos são substâncias que não precisam de campo externo para manter a magnetização e apresentam magnetização espontânea em regiões distribuída aleatoriamente. Nestes materiais, existem regiões denominadas de domínios magnéticos onde os momentos magnéticos ficam alinhados paralelamente com ordem de longo alcance sem a necessidade de campo.

Ao contrário do que acontece para materiais diamagnéticos e paramagnéticos ($|\vec{B}| \propto |\vec{H}|$), a função entre a indução magnética (\vec{B}) e o campo magnético (\vec{H}) para materiais ferromagnéticos não é unívoca e nem linear (denotaremos esta relação funcional não-linear por $\vec{B} = F(\vec{H})$), como mostrado na curva da Figura 1.1(a) abaixo.

Figura 1.1: (a) Ciclo de histerese do módulo da indução magnética B em função do módulo do campo magnético H . (b) Ciclo de histerese do módulo da magnetização M em função do módulo do campo magnético H .



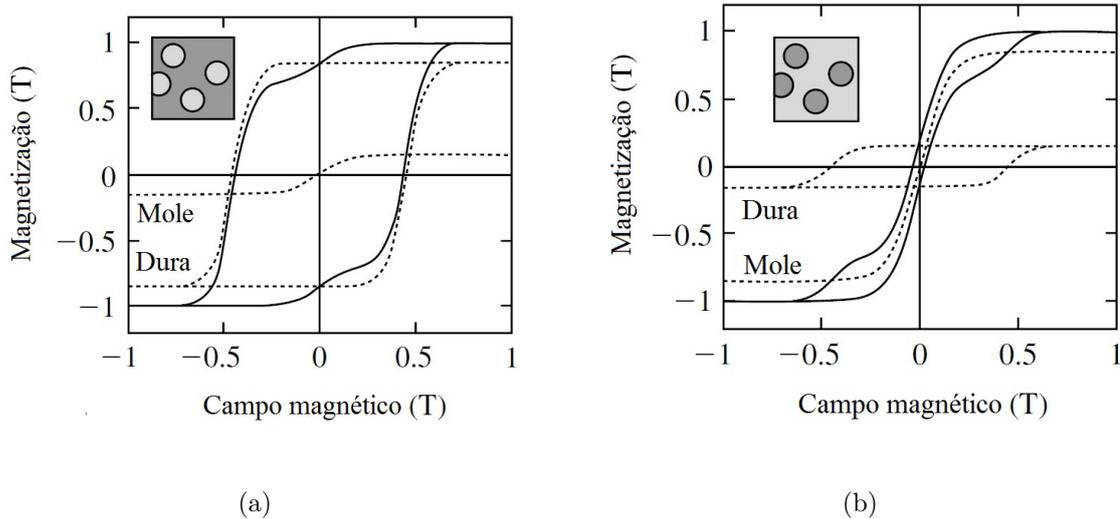
Fonte: o autor

Como podemos ver $|\vec{B}| = |F(\vec{H})|$ não apresenta saturação já que $\vec{B} = \vec{H} - 4\pi\vec{M}$ (no sistema CGS*). Por mais que a magnetização \vec{M} seja constante o \vec{H} pode variar de modo que \vec{B} possa variar também, como consequência $|\vec{B}| = |F(\vec{H})|$ nunca irá saturar. No entanto, o gráfico de $M(H)$ (Figura 1.1(b)) apresenta saturação para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos para um determinado campo magnético H_0 , de modo que $M(H_0) = M_{\text{máx}}$.

Os gráficos da Figura 1.1, chamada de curva de histerese ou ciclo de histerese, dependem da história da substância, de como ela foi preparada, de como ela foi magnetizada. De acordo com os ciclos de histereses experimentais pode ser alcançado o gráfico de $M(H)$, considerando superposição de tangentes hiperbólicas $\tanh[(H - H_c)/\Delta H]$ [11]. Dois ou três funções deste tipo são frequentemente suficientes para reproduzir um ciclo de histerese bem como está detalho no gráfico da Figura 1.2.

*sistema de unidades centímetro-grama-segundo

Figura 1.2: (a) Ciclo de histerese construído com 85 % de fase magneticamente dura e 15 % de fase magneticamente mole. (b) Ciclo de histerese construído com 15 % de fase magneticamente dura e 85 % de fase magneticamente mole.



Fonte: adaptado de Skomski (2008) [11].

Nas inserções das Figuras 1.2(a) e 1.2(b), as regiões escuras e claras correspondem a materiais magneticamente duros e moles, respectivamente. Esta análise física é incompleta, pois não leva em consideração as interações magnéticas e assume-se uma superposição de ciclos de histerese individuais [11].

O alinhamento do material ferromagnético é destruído quando uma determinada temperatura chamada de temperatura de Curie (T_c) é atingida. Acima de T_c , o material se torna paramagnético.

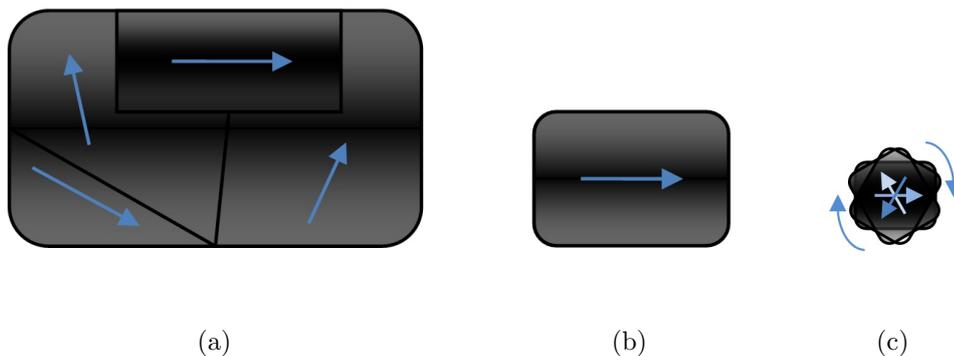
Existe também certos materiais em que as forças de interação entre os átomos obrigam seus momentos magnéticos a se alinharem antiparalelamente. Quando os momentos magnéticos antiparalelos possui a mesma intensidade dizemos que a substância é antiferromagnética, caso contrário é dita ferrimagnética.

1.2 Superparamagnetismo

Um material que apresente um número ímpar de elétrons é geralmente paramagnético. Ao aplicar um campo magnético em tal material, seus spins se alinham ao campo, ao passo que ao tirarmos, a energia térmica contribui para o desordenamento e o alinhamento é desfeito. O termo superparamagnético é usado para nanopartícula magnética monodomínio composta por milhares de spin. Os momentos magnéticos dessas nanopartículas podem ser milhares de vezes maior que para um paramagnético clássico. [12, 13].

Podemos imaginar a seguinte situação para se obter uma partícula superparamagnética: considere uma partícula com multidomínios (um material ferromagnético, ferrimagnético ou antiferromagnético), como ilustrado na Figura 1.3(a). Em seguida, se fracionarmos até chegar a uma partícula com um único domínio, Figura 1.3(b). Se continuarmos o procedimento até chegar a um diâmetro, chamado diâmetro crítico, obteremos um comportamento análogo ao paramagnético, Figura 1.3(c).

Figura 1.3: (a) Ilustração de um material ferromagnético que apresenta multidomínios, (b) monodomínio e (c) material em estado superparamagnético.



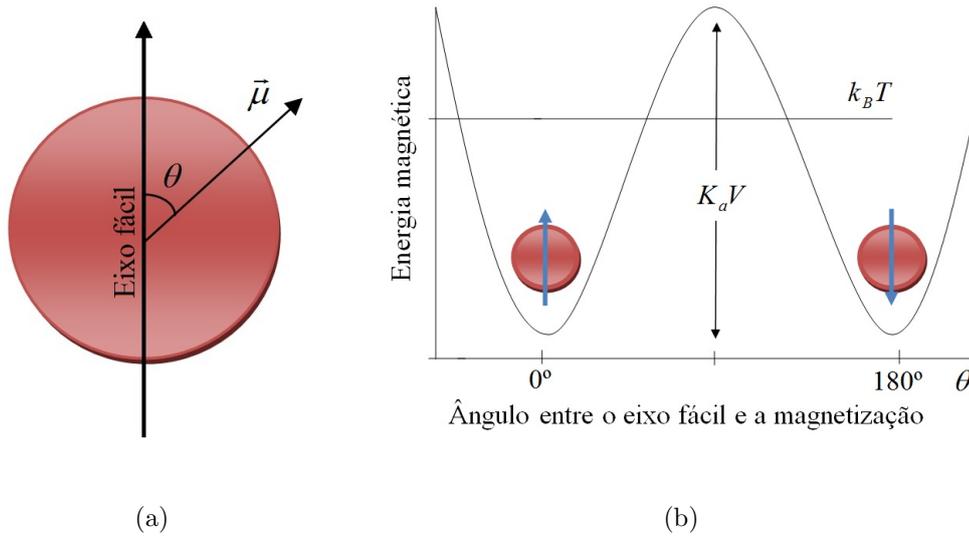
Fonte: o autor

Neste caso, o movimento térmico aleatório conseguiu destruir o ordenamento entre as partículas, pois a energia térmica ($k_B T$) das partículas tornou-se maior do que a energia de anisotropia magnética ($K_a V^\dagger$) [14] (ver a Figura 1.4), mas não suficiente para destruir

[†] K_a é a constante de anisotropia e V o volume das partículas

o ordenamento no interior do monodomínio (desde que não seja atingida a temperatura de Curie, T_c , da substância).

Figura 1.4: (a) Partícula magnética com eixo de fácil magnetização. (b) Barreira de energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer reversão.



Fonte: adaptado de Knobel (2000) [15]

A equação que trata do diâmetro crítico, D_c , para um equipamento de medida de tempo τ_m , a fim detectar se a partícula é superparamagnética é dado por:

$$D_c = \sqrt[3]{\frac{6k_B T}{\pi K_a} \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}, \quad (1.1)$$

onde τ_0 é uma constante da ordem entre 10^{-9} e 10^{-10} s para o caso de anisotropia uniaxial, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta em que a partícula se encontra. O produto $k_B T$ é a energia térmica da nanopartícula.

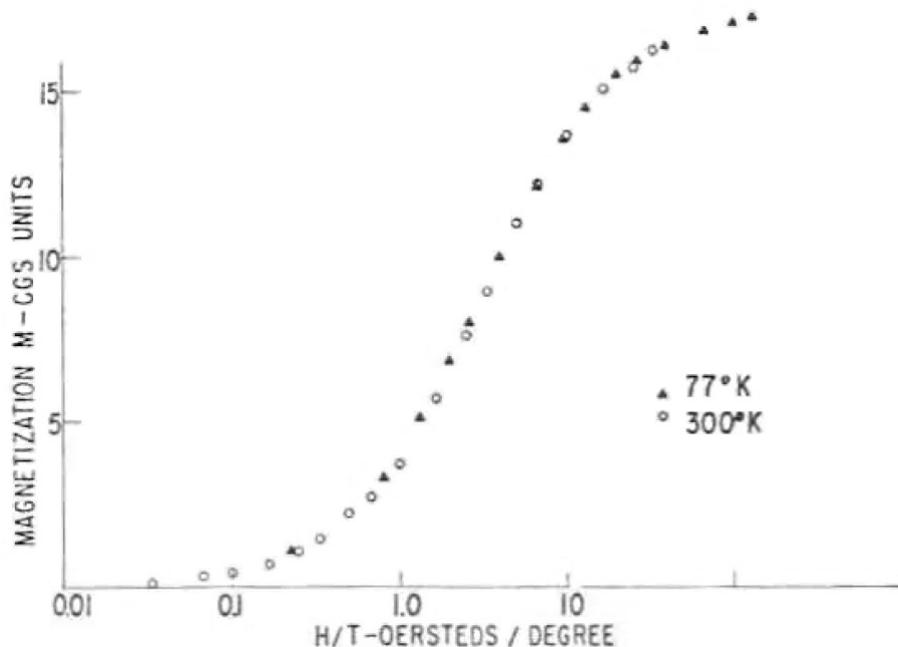
O tratamento clássico deste sistema pode seguir a mesma formulação do paramagnetismo, só que com momentos magnéticos muito maiores. Então, a magnetização em função do campo $M = M(H)$, considerando uma anisotropia desprezível entre os monodomínios superparamagnéticos, é dado por [13]:

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

onde L é a função de Langevin[‡], μ é magnético e M_s é a magnetização de saturação. Podemos observar que o gráfico de $M = M(H)$ não apresenta nem coercividade a campo zero ($H = 0$) nem magnetização remanente (Figura 1.5).

Da Equação 1.2 vemos que é relativamente simples testar se um sistema é superparamagnético ou não. Basta realizar medidas de magnetização em diversas temperaturas [13, 15]. Se depois fizermos o gráfico de M/M_S por H/T , espera-se que todas as curvas sigam uma única curva universal (curva de Langevin) se o sistema for um superparamagneto perfeito [16], o que geralmente não ocorre. Os desvios da lei de Langevin geralmente são atribuídos às interações entre as partículas, à presença de partículas bloqueadas ou a anisotropia relativamente alta [13, 15]. Na figura 1.5 temos a superposição de dois gráfico de M por H/T para duas temperaturas de 77 K e 300 K.

Figura 1.5: Superposição de H/T que demonstra o comportamento superparamagnético de partículas cobalto de raio 27 Å formado por precipitação em cobre – 2 % liga de cobalto.



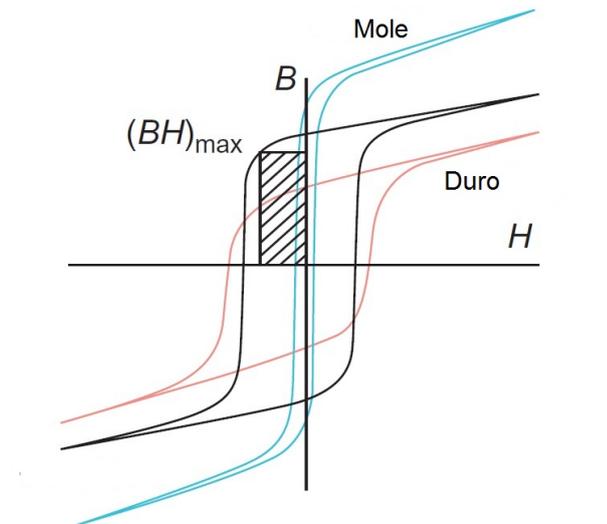
Fonte: Bean e Livingston (1959) [16].

[‡]Função de Langevin: $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$

1.3 “*Exchange spring*”

A quantidade $(BH)_{\max}$ para o material duro ideal (ciclo de histerese retangular) é determinado por $(BH)_{\max} = (2\pi M_s)^2$. Para materiais com alta coercividade (H_c) o produto de energia magnética está limitado pela magnetização de saturação (M_s). Visando desprezar esta limitação, e com a finalidade de obter um material com alto produto $(BH)_{\max}$, Kneller e Hawig (1991) [8] propuseram um nanocompósito formado pelo acoplamento de ambos materiais magnéticos, duro (H_c alto) e mole (M_s alto), como ilustrado na figura 1.6 [17].

Figura 1.6: Representação esquemática dos ciclos de histereses em nanocompósitos exchange-spring.



Fonte: Binns (2014) [4].

Estes materiais, chamados de magnetos “*exchange spring*” ou “*exchange-hardened*”, combinam a alta coercividade do material duro com a alta magnetização de saturação do material mole, tornando possível o aumento do produto de $(BH)_{\max}$ do nanocompósito quando comparou com qualquer fase individual que forma o nanocompósito [8, 17, 18].

O aumento da M_s é causado pelo acoplamento exchange entre grãos de tamanho nanométrico. Kneller e Hawig [8] derivaram uma relação que prediz como alcançar uma

melhoria significativa usando as propriedades microestruturais e magnéticas deste novo tipo de material, como a distribuição de fases magnéticas moles e duras e a fração de fase magnética mole, indicando a possibilidade de desenvolvimento de materiais magnéticos permanentes nanoestruturados [17].

De acordo com o modelo “*exchange spring*” de Kneller e Hawig, a dimensão crítica (b_{cm}) para a m -fase (material mole) depende da força de acoplamento magnética da fase mole A_m e da anisotropia magnética da fase dura K_d , de acordo com a seguinte equação [17]:

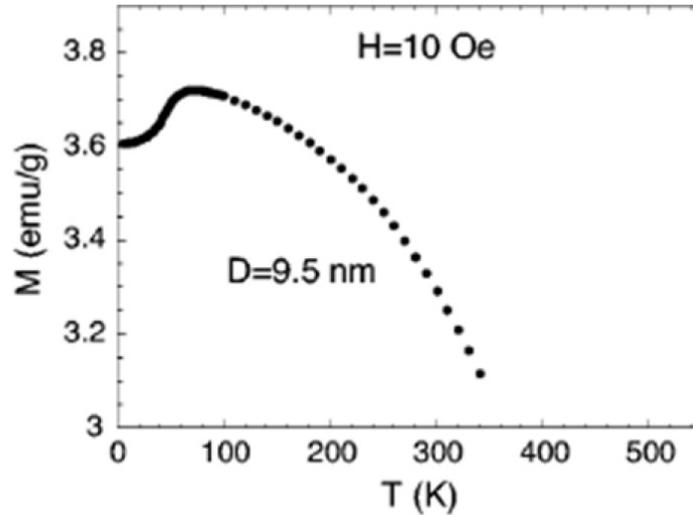
$$b_m = \pi \sqrt{\frac{A_m}{2K_d}}. \quad (1.3)$$

Para obter um acoplamento suficientemente forte, o tamanho de grão da fase mole deve ser menor que $2b_{cm}$. De um modo geral, um bom acoplamento magnético dos componentes duros e moles é alcançado em materiais com tamanhos de grão de cerca de 10–20 nm, o valor aproximado da largura de parede de domínio nos materiais magnéticos duros [17].

1.4 Vidro de spin

O estado tipo vidro de spin é uma estrutura magnética com alta desordem e alta frustração devido à geometria ou à competição entre as interações magnéticas [19, 20]. Diferentemente do estado ordenado, estas interações de troca se tornam de grande valor abaixo de uma dada temperatura, denominada congelamento de spins, T_f [21]. Um resultado de uma fase tipo vidro de spin é referido por Muroi et al [22] onde é mostra um gráfico, Figura 1.7, de um FC (field-cooled) a um campo de 10 Oe, apresentando uma queda devido a um congelamento tipo vidro de spin em um sistema MnFe_2O_4 .

Figura 1.7: FC da amostra MnFe_2O_4 medido em uma campo de 10 Oe.



Fonte: Muroi et al (2001) [22].

Sem um ordenamento espacial, os spins permanecem alinhados em direções aleatórias impossibilitando a formação de um ordenamento magnético de longo alcance convencional, do tipo que aparecem no ferromagnetismo ou antiferromagnetismo, nos quais estes apresentam um padrão uniforme e periódico [19].

Os materiais vidros de spin “clássicos” são metais nobres (Au, Ag, Cu e Pt) fracamente diluídos com íons de metais de transição, tais como Fe ou Mn. Uma boa representação pode se obtida se o espalhamento dos elétrons de condução nos spins levarem a uma interação de troca indireta (Figura 1.8)[23]. Esta interação RKKY[§] (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) oscila fortemente com a distância R [23],

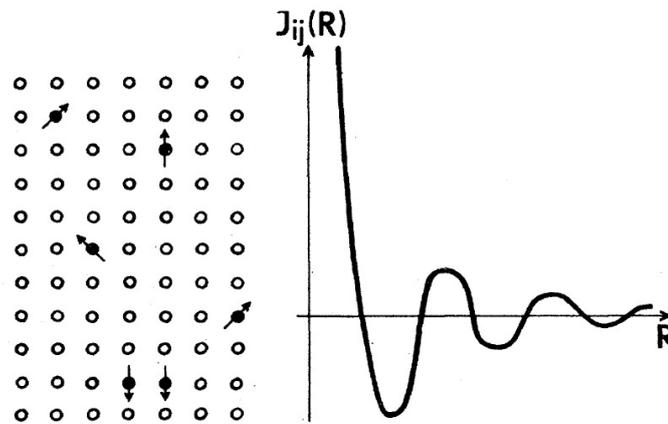
$$J(R) = J_0 \frac{\cos(2K_F R + \phi_0)}{(K_F R)^3}, \quad R \rightarrow \infty, \quad (1.4)$$

onde J_0 e ϕ_0 são constantes e K_F é o número de onda de Fermi do metal hospedeiro. Como as distâncias entre os spins são aleatórias, algumas das interações de um determinado spin com outro serão positivas, $J(R) > 0$, favorecendo alinhamento paralelo, enquanto

[§]Mecanismo de acoplamento de momentos magnéticos nucleares em um metal por meio de interação hiperfina com os elétrons de condução [24].

outras serão negativas, $J(R) < 0$, favorecendo alinhamento de antiparalelo; assim, nenhum alinhamento de spin pode ser encontrado de modo que seja satisfatório a todas as ligações de troca. Esta “frustração” de algumas ligações aparecerá como o segundo ingrediente básico, junto com o congelado em desordem, do comportamento vidro de spin [23].

Figura 1.8: Esboço esquemático de momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente em uma matriz metálica, e o resultando no gráfico da integral de troca com uma função da distância.



Fonte: Binder e Young (1986) [23].

A desordem é introduzida a partir de uma distribuição gaussiana $P_{i,j}(J_{i,j})$ das constantes de troca $J_{i,j}$ [19, 25, 26],

$$P_{i,j}(J_{i,j}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(J_{i,j} - J_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (1.5)$$

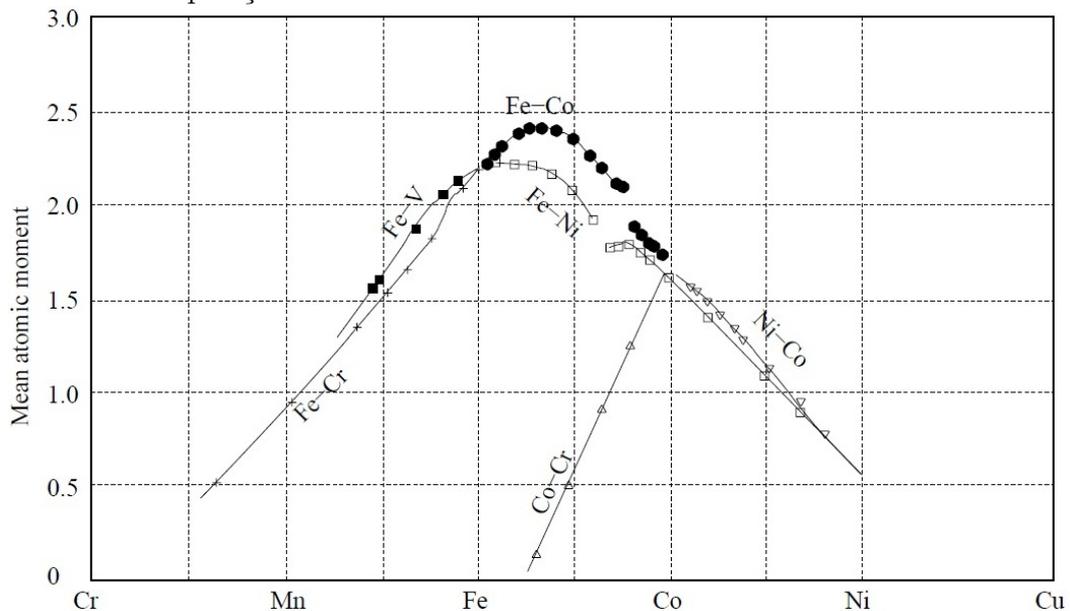
onde $J_{i,j} = J(R)$, σ é a largura da gaussiana e J_0 é a média desta distribuição de ligações.

Então, temos uma desordem devido às posições dos momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente pela distribuição gaussiana (Equação 1.5) na rede e a frustração devido aos spins interagirem entre si via interação RKKY (Equação 1.4).

1.5 Liga metálica ferro-cobalto

As ligas magnéticas FeCo pertencem a uma classe de nanomateriais que tem algumas características sem igual, como grande permeabilidade elétrica, alta magnetização de saturação [27, 28, 29] entre todas ligas magnéticas binárias [30] (Figura 1.9), e alta temperatura de Curie (~ 900 °C [28, 29]). As ligas de FeCo estão sendo estudadas amplamente [27] devido à grande importância tecnológica e às aplicações múltiplas, como no tratamento de câncer [9], na biomedicina para a liberação controlada de fármacos no corpo, no processo catalítico em filmes finos [31].

Figura 1.9: Momento atômico médio para uma variedade de ligas binárias como uma função da sua composição.



Fonte: Sourmail (2005) [32].

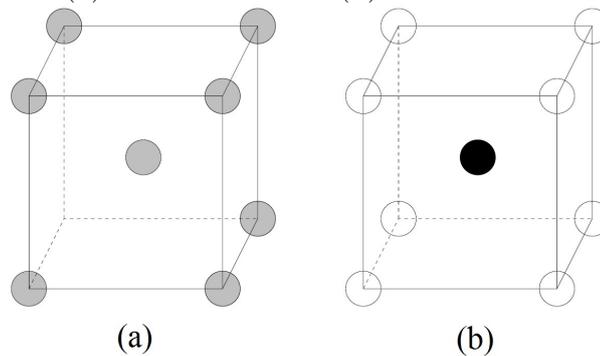
As propriedades de nanopartículas são extremamente dependentes do seu tamanho e metodologia de síntese empregada [31]. Vários métodos têm sido usados para sintetizar a liga de nanopartículas FeCo que incluem poliol, hidrotérmico, decomposição térmica, química úmida, coprecipitação e microemulsão. A morfologia e distribuição do tamanho das nanopartículas não são bem controlados na maioria destes processos. Obter as melho-

res propriedades para, por exemplo, serem utilizados como tratamento por hipertermia magnética, a distribuição de tamanho é um parâmetro efetivo [30].

Essa liga apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (Figura 1.10), parâmetro de rede 2,86 Å [33] e grupo espacial Pm-3m [34]. O diâmetro mínimo crítico onde, a partir deste, as partículas passam a ser superparamagnéticas é de aproximadamente 4 nm [34, 35].

É conhecido que Fe-Co sofre uma transição de ordem cristalina ao redor de 730 °C, onde a estrutura cúbica de corpo centrado (b.c.c.) leva a estrutura ordenada CsCl (B2) (Figura 1.10). [32].

Figura 1.10: (a) Estrutura bcc e (b) estrutura ordenada CsCl.



Fonte: Sourmail (2005) [32].

Uma camada ao redor do núcleo magnético oferece estabilidade oxidativa para nanomateriais magnéticos sensível ao ar [36]. Por exemplo, ligas de CoFe cúbica de corpo centrado (bcc) têm a M_s mais alta (~ 240 emu/g [29, 30]) nesta classe de materiais e poderia ser um material magnético ideal para aplicações de hipertermia. Porém, sua instabilidade química faz sua síntese muito desafiadora. Uma camada de grafita ao redor destas partículas conduzirá para um aumento de sua estabilidade oxidativa sem perda de seu alto momento magnético original [36]. Partículas de FeCo também oferecem a vantagem de formar uma estrutura núcleo-camada, a partir de uma camada protetora de ferrita de cobalto, que previne a oxidação do material [9].

1.6 Ferrita de cobalto

Devido às suas propriedades magnéticas particulares, nanocompósitos de ferrita de cobalto tem uma vasta aplicação tecnológica, dentre elas podemos destacar: carregador de fármacos, imagem por ressonância magnética [34] e devido a sua dureza magnética, é uma forte candidata para ímãs permanentes e para o uso em gravações de alta densidade [34, 37, 38].

Ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , é conhecido por ser um material magneticamente duro, que tem sido estudado em detalhes, devido à sua alta coercividade (900 Oe) e magnetização de saturação moderada (80 emu/g) em temperatura ambiente [39], sendo tais valores para materiais de tamanho macroscópico. No entanto, no caso de partículas nanométricas CoFe_2O_4 , diferentes valores de coercividade e magnetização de saturação foram relatados [37, 38, 40, 41], podendo chegar a uma coercividade de até 5,3 kOe. A razão para isso é que as propriedades magnéticas de partículas nanométricas dependem do tamanho das partículas e do método de preparação [42].

A temperatura ambiente, apresenta estrutura cúbica tipo espinélio invertido pertencente ao grupo espacial Fd-3m, com parâmetro de rede de aproximadamente 0,834 nm. É a única no grupo das ferritas, que apresenta estrutura espinélio cúbica, caracterizada como magneticamente dura [34].

As ferritas cúbicas são ditas ter estrutura do tipo espinélio. A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ sendo considerada bastante complexa. Na estrutura espinélio cada célula unitária contém 8 moléculas de fórmula $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ podendo ser representada como $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$, ou um total de $8 \times 7 = 56$ íons, por cela unitária [43]. É formado por dois sítios, um é chamado de sítio tetraédrico ou sítio (A), porque nele o cátion está localizado no centro do tetraedro cujos vértices são ocupados pelos íons oxigênio. O outro é chamado de sítio octaédrico ou sítio [B], porque nele os íons oxigênio circundam o cátion ocupando os vértices do octaedro [43].

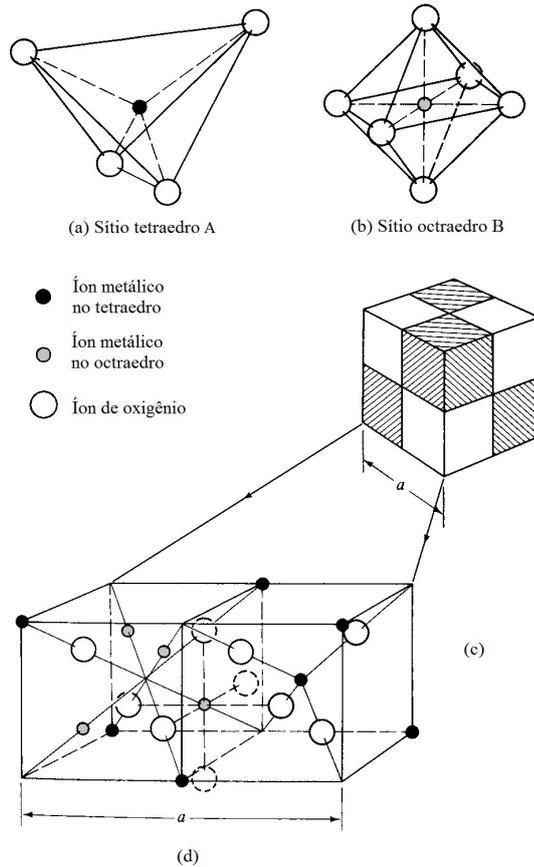
Tabela 1.1: Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraedro (Sítio A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaedro (Sítio B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$

Fonte: Cullity e Graham (2009) [44].

São classificadas como estruturas espinélio ou espinélio normal – $X(Y)_2O_4$ ou $(X^{2+})[Y^{3+}Y^{3+}]O_4$, e, “espinélio inverso” – $Y(XY)O_4$ ou $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$ [43] (Tabela 1.1).

Figura 1.11: Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica.



Fonte: Cullity e Graham (2009) [44].

Na estrutura espinélio normal (Figura 1.11) os oito cátions divalentes X^{2+} ocupam os 8 sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes Y^{3+} ocupam os 16 sítios octaédricos [B], dando origem a uma célula unitária de fórmula $A_8B_{16}O_{32}$ (que equivale a 8 unidades de AB_2O_4). Na estrutura espinélio inversa oito dos 16 cátions trivalentes Y^{3+} ocupam 8 sítios tetraédricos (A) e os 8 cátions divalentes X^{2+} e 8 cátions trivalentes Y^{3+} restantes ocupam os sítios octaédricos [B], resultando na célula unitária de fórmula $(Y_8^{3+})[X_8^{2+}Y_8^{3+}]O_{32}$ que equivale a 8 unidades de $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$ [43].

Os momentos magnéticos dos íons da posição B estão alinhados paralelamente na direção de uma magnetização líquida e antiparalelamente aos momentos dos íons da posição A, gerando, desta forma, uma magnetização líquida de $24\mu_B$ como ilustrado na tabela 1.2 a seguir [34].

Tabela 1.2: Esquema de distribuição dos momentos magnéticos da $CoFe_2O_4$

Tetraedro (Sítio A)	Octaedro (Sítio B)
↓↓↓↓↓↓↓↓	↑↑↑↑↑↑↑↑ ↑↑↑↑↑↑
$8Fe^{3+}$	$8Fe^{3+} + 8Co^{2+}$
$\mu_{\text{Sítio A}} = 8 \times (-5\mu_B) = -40\mu_B$	$\mu_{\text{Sítio B}} = 8 \times 5\mu_B + 8 \times 3\mu_B = 64\mu_B$
$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{Sítio A}} + \mu_{\text{Sítio B}} = -40\mu_B + 64\mu_B = 24\mu_B$ (Magnetização Líquida)	

Fonte: Galdino (2011) [34]

A ferrita de cobalto apresenta à temperatura ambiente um diâmetro crítico de monodomínio em torno de ≈ 40 nm [40].

Galdino [34] calculou o diâmetro médio para as partículas de ferrita de cobalto se tornarem superparamagnéticas tomando o valor da constante de anisotropia como sendo $K_a = 2,1 \times 10^5$ J/m³ [45]. O diâmetro crítico obtido foi de 9,8 nm. O diâmetro crítico encontrado na literatura é estimado em 10 nm [37, 41].

[¶]Observação: Existe alguns artigos que traz o diâmetro crítico de monodomínio estimado em 70 nm, como encontrado no artigos [37] e [41]. O artigo [40] afirma que o [37] está errado.

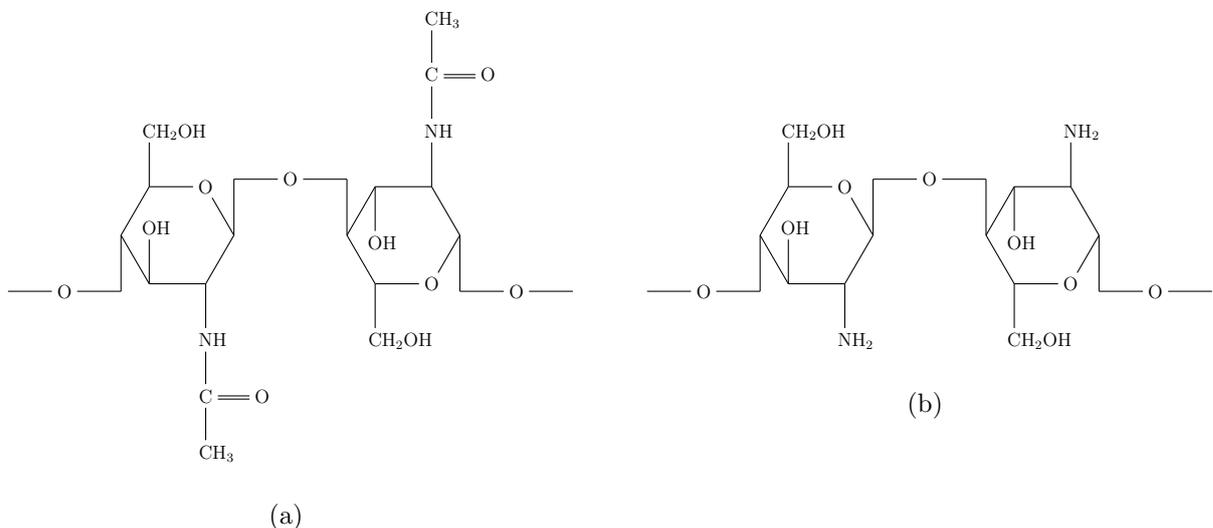
1.7 Quitosana e Quitina

O biopolímero quitina é o mais abundante encontrado na natureza, perdendo somente para celulose em disponibilidade [46, 47]. Do ponto de vista ecológico, a produção de quitina e quitosana acarretam menos problemas do que a produção de celulose por requererem tratamentos com produtos químicos relativamente perigosos [48].

A quitosana é obtida principalmente a partir da desacetilação alcalina da quitina por diferentes métodos, embora possa ocorrer naturalmente em pequenas quantidades a partir de certas espécies de fungos [49, 47, 50].

A quitina, denominação dada ao polímero β -(1 \rightarrow 4) 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina), é encontrado nas carapaças (exoesqueletos) de crustáceos como o caranguejo, o siri, o camarão e a lagosta [46, 47, 51, 52, 53]. Também pode ser encontrados em insetos, moluscos e na parede celular de fungos [46, 47, 53].

Figura 1.12: (a) Quitina e (b) Quitosana.



Fonte: o autor

A Figura 1.12^{||} mostra a estrutura química da quitina e quitosana. Embora a estrutura da quitosana seja representada como um homopolímero, a operação de desacetilação

^{||}Figuras de autoria própria usando o L^AT_EX.

é raramente completa e a maioria dos produtos comerciais é de copolímeros compostos por unidades repetidas de quitosana e quitina “alternadamente” [48]. O termo quitosana é usado para identificar 60 % (ou mais [54]) de unidades desacetiladas, enquanto a quitina corresponde a produtos muito mais acetilados [47, 53, 54].

A quitosana é insolúvel em água, mas dissolve-se em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como acético, fórmico, cítrico, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído resultando em soluções viscosas [52].

A quitosana é um polissacarídeo linear que possui grupamentos amino disponíveis para reações químicas, aos quais são atribuídas as propriedades de maior interesse. Tais grupamentos podem adquirir uma carga positiva em presença de soluções ácidas. Daí sua capacidade de solubilizar-se em ácidos orgânicos, o que constitui uma das principais características que diferencia a quitosana em relação a quitina [46].

A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-NH^{3+}$) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e também maior a solvatação em água. O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração de quitosana. Para uma dada concentração de ácido, o grau de protonação depende do pK do ácido usado para solubilizar a quitosana [52].

A quitosana pode ser utilizada em um grande número de aplicações industriais, dentre as quais destacam-se: biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericida, emulsificante e quelante [46], como também para tratamento de efluentes contaminados por íons metálicos, tais como mercúrio, cádmio, cobre, cromo, chumbo, entre outros [54].

A quitosana além de abundante e de baixo custo é um ótimo adsorvente de metais pesados, possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amino presentes em sua estrutura, sendo seu poder quelante para diversos cátions metálicos da ordem de 5 a 6 vezes acima da quitina [54].

De fato, uma das mais importantes propriedades da quitosana é de agir como que-

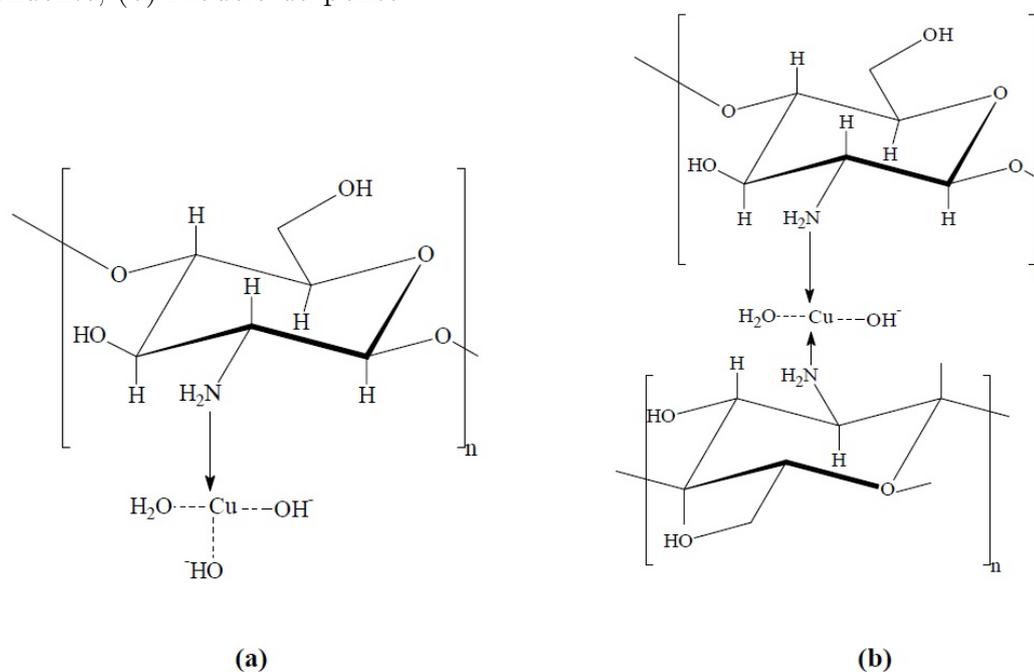
lante, pois pode se ligar seletivamente a substâncias como colesterol, gorduras, proteínas, células tumorais, e também a íons metálicos [46, 48], o que têm originado sua exploração em diversas aplicações nas últimas décadas [47].

Como dito anteriormente, a quitosana depois de solubilizada em solução aquosa de ácido acético torna-se protonada, isto é, carregada positivamente. Esse polieletrólito catiônico tem grande facilidade em se ligar com os elementos de transição da tabela periódica, dentre esses, o cobalto e o ferro. Esta ligação se dá pelo chamado de método de complexação do polímero a íons metálicos [51].

1.7.1 Interações com íons metálicos

A formação do complexo quitosana-metal não é entendida completamente, sendo diversos modelos propostos para tal explicação [55]. Os dois modelos mais aceitos são o modelo do pendente e o modelo da ponte (Figura 1.13).

Figura 1.13: Estruturas propostas para complexos de Cu (II) com quitosana: (a) Modelo do pendente; (b) Modelo da ponte.

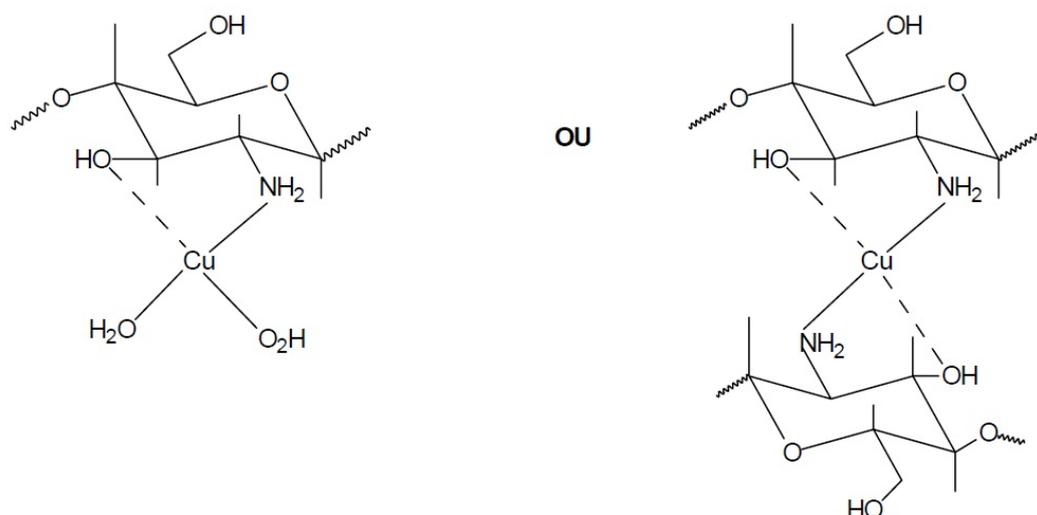


Fonte: Carvalho (2006) [55].

O primeiro considera que o íon metálico esteja ligado ao grupo amino como um pendente (Figura 1.13a). O segundo supõe que o íon metálico esteja ligado a vários átomos de nitrogênio de uma mesma cadeia ou de cadeias diferentes (Figura 1.13b) [55].

Infelizmente, a interação entre o íon metálico e a quitosana não é tão simples. Possivelmente a interação do íon metálico não ocorre apenas com o grupo amino; existe, ainda, a possibilidade de envolvimento de hidroxilas de carbonos vizinhos ao grupo amino para formação de um quelato [55], como mostrado na Figura 1.14 [49].

Figura 1.14: Estruturas propostas para complexos de Cu com quitosana com a participação da hidroxila C3.



Fonte: Carvalho (2006) [55].

Sabe-se que a quitosana tem a capacidade de formar complexo com íons de metais de transição e pós-transição, porém não forma complexos com íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos. O polímero é reconhecido em muitos trabalhos como tendo a capacidade de quelar íons metálicos, desde que, a definição de quelação seja a interação ou ligação de um íon com dois ou mais sítios ligantes de uma mesma molécula [49].

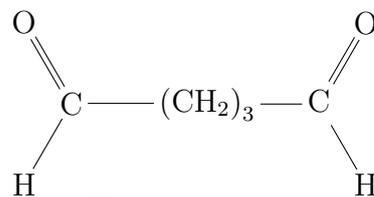
Entretanto, ainda não se tem evidências suficientes para afirmar que a quitosana é um composto quelante [49]. Sendo assim, para ser considerado quelante, a quitosana deve, para a formação do complexo com metal iônico, utilizar os grupos $-OH$ ou $-O^-$, ou

ainda dois ou mais grupos amino de uma mesma cadeia como ligante a um mesmo íon metálico [49].

1.8 Reticulação

O agente reticulante mais comum é o glutaraldeído ($C_5H_8O_2$).

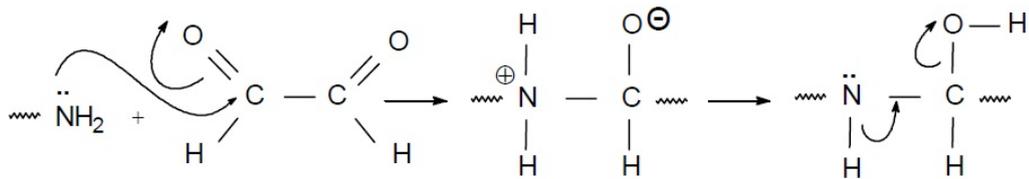
Figura 1.15: Fórmula estrutural do glutaraldeído.



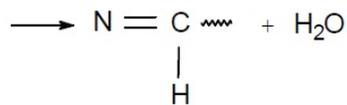
Fonte: o autor

Sua aplicação está associada a sua alta reatividade com grupos amino levando a formação de bases de Schiff (Figura 1.16). A ligação entre o glutaraldeído é irreversível. Na Figura 1.17 é representado a reticulação da quitosana com glutaraldeído [49].

Figura 1.16: Reação de reticulação da quitosana com glutaraldeído.



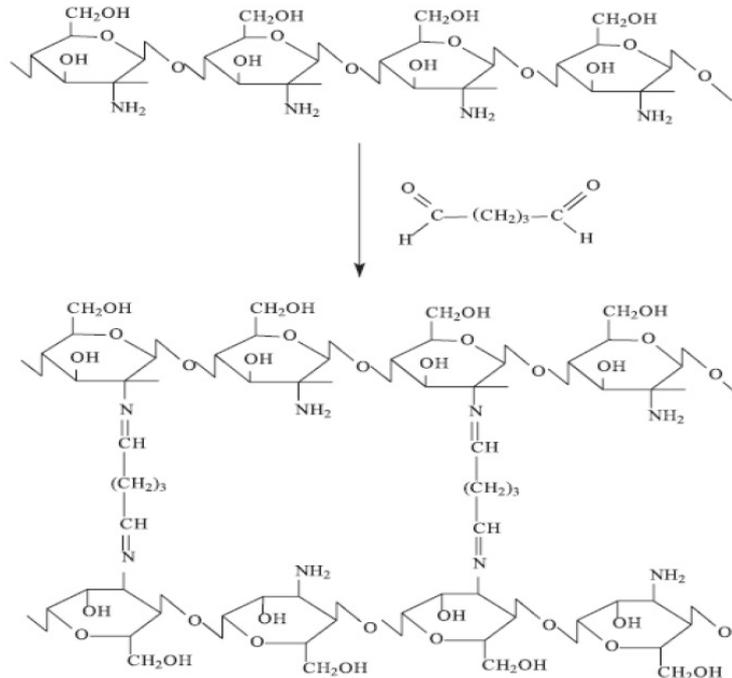
Grupamento amina Grupamento aldeído



Imina (Base de Schiff)

Fonte: Bordini (2006) [51].

Figura 1.17: Representação da reticulação das cadeias de quitosana pela reação com o glutaraldeído.



Fonte: Catão (2012) [49].

O glutaraldeído também aumenta a adsorção de íons metálicos, desde que os grupos amino permaneçam livres. Entretanto, o aumento no grau de reticulação pode ser prejudicial a capacidade adsortiva do material, uma vez que as cadeias poliméricas se arranjam em rede tridimensional, o que impossibilita a acessibilidade a grupos ativos do material, além de diminuir sua capacidade de expansão, e acabar por gerar um caráter hidrofóbico [49].

Capítulo 2

Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização

Nesse capítulo será apresentada a preparação das amostras em estudo, assim como as técnicas de caracterização utilizadas no Laboratório de Análise Magnética e Óptica (LAMO_p) da UERN. A técnica utilizada método de reação por redução de íons metálicos entre uma solução de boroidreto de sódio e uma solução polimérica salina. Para a caracterização física foram usados os seguintes equipamentos: difratômetro de raios X, magnetômetro de amostra vibrante, e microscópio eletrônico de varredura. Ao final deste capítulo será dada uma breve descrição sobre o funcionamento de cada um deles e no próximo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por essas técnicas.

2.1 Materiais utilizados

Na Tabela 2.1 encontra-se os reagentes utilizados bem como sua origem.

Tabela 2.1: Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
Ácido acético glacial	C ₂ H ₄ O ₂	Química moderna
Álcool etílico	C ₂ H ₆ O	Synth
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	QUEEL
Cloreto de cobalto II hexa-hidratado	CoCl ₂ · 6H ₂ O	Vetec
Cloreto ferroso tetra-hidratado	FeCl ₂ · 4H ₂ O	Sigma aldrich
Hidreto de sódio e boro	BH ₄ Na	Vetec

2.2 Síntese das amostras de núcleo de liga metálica de ferro-cobalto e da camada de ferrita de cobalto (FeCo@CoFe₂O₄)

As amostras foram obtidas com molaridade (\mathfrak{M}) de 0,02 M para CoCl₂ · 6H₂O e 0,08 M de FeCl₂ · 4H₂O em um volume de 50 ml de solução de ácido acético a 2 % em água destilada.

A molaridade ou concentração de molar é definida com a razão entre o número de mols do soluto (N) e o volume de solução (V) (em litros), ou seja:

$$\mathfrak{M} = \frac{N}{V} \quad (2.1)$$

A unidade de medida, mol/L, é denominada de molar, cuja unidade é designada pela letra: M. A molaridade indica quantos mols do soluto existem em cada litro de solução.

Como $N = \frac{m}{M_M}$, em que m e M_M é a massa em grama e a massa molar do soluto

respectivamente, teremos:

$$\mathfrak{M} = \frac{m}{VM_M} \quad (2.2)$$

O solvente utilizado foi uma solução de ácido acético 2 % em água destilada. Na Tabela abaixo estão a molaridade, bem como a massa molar, das substância estudadas.

Tabela 2.2: Dados iniciais das soluções.

Nome	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Molaridade (M)	Volume Final (L)
Solução I	CoCl ₂ ·6H ₂ O	238	0,02	0,05
Solução II	FeCl ₂ ·4H ₂ O	795	0,08	0,05

Para determinar as massas necessárias para cada amostra usamos a Equação 2.2 e os dados da Tabela 2.2. Os valores obtidos foram:

$$m_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,238 \text{ g}$$

$$m_{\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0,795 \text{ g}.$$

Nesse processo foram pesados 0,238 g de cloreto de cobalto hexa-hidratado (CoCl₂·6H₂O) e 0,795 g de cloreto ferroso ou cloreto de ferro tetra-hidratado (FeCl₂·4H₂O) em béqueres separados. Em seguida, foram adicionados 25 mL de ácido cético em ambos os sais, para formar o que chamaremos de Solução I e II, respectivamente.

Levamos as soluções I e II ao agitador magnético a temperatura ambiente e, por fim, adicionamos 0,5 g de quitosana em ambas as soluções. Após permanecer por 24 horas sob agitação magnética, as soluções foram misturadas a fim de alcançar as concentrações desejadas, ou seja, de CoCl₂·6H₂O, 0,08 M de FeCl₂·4H₂O e 0,02 g/ml de quitosana sob agitação magnética a temperatura ambiente. Chamaremos esta solução final de Solução III.

Para aquelas amostras nas quais será adicionada solução de glutaraldeído, as chamaremos de AM2, e chamaremos de AM1 a amostra que não passou por essa etapa, cujo objetivo é reticular as cadeias de quitosana.

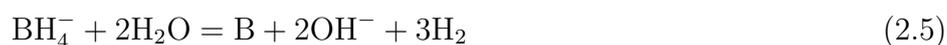
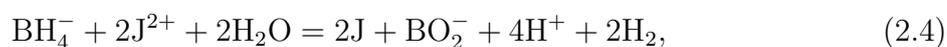
Adicionamos 5 ml de glutaraldeído por gotejamento a Solução III. Deixamos em repouso até formar um gel. Para a amostra AM1 foi adicionada a solução de boridreto de sódio (BH_4Na) a uma concentração de 0,5 M, para a amostra AM2, a concentração foi de 0,7 M.

A solução final foi levada a um reator sob agitação mecânica e controle de temperatura utilizando banho de gelo, como pode ser observado na figura 2.1.

Figura 2.1: Reator utilizado no procedimento experimental.



Deste modo o material ferro magnético foi obtido por redução química sob atmosfera de nitrogênio. Segue o provável mecanismo de reações químicas envolvido no processo [56]:



onde J representa um metal de um dos cloretos metálicos.

De acordo com este mecanismo temos a formação de metais em sua forma reduzida e de boro. Além disso, quando dois cloreto metálicos diferentes (no nosso caso, FeCl_2 e CoCl_2) são usados, podem ser sintetizados nanopartículas de liga de dois metais (ferro e cobalto) e boro [56]. Como há presença de boro de acordo com a Equação 2.5, ele pode reagir quimicamente com o ferro e cobalto. O sódio, por sua vez, se encontrava disperso no solvente na forma de Na^+ que é descartado durante as lavagens.

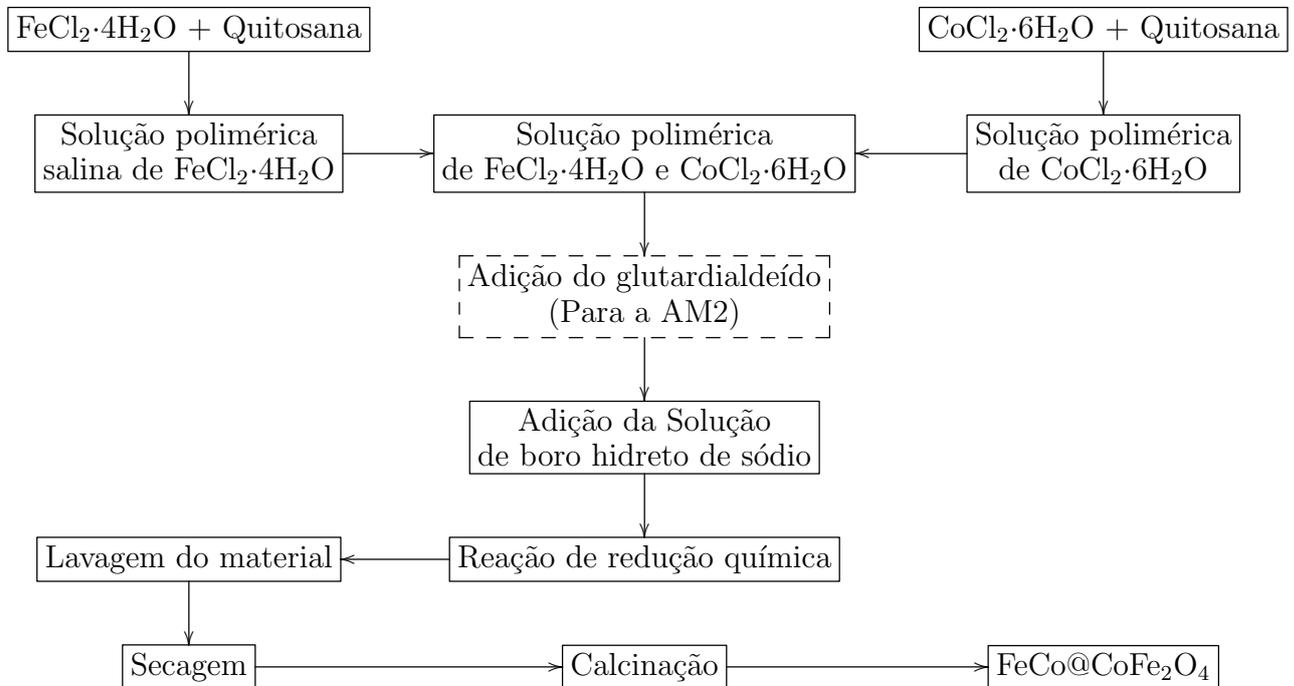
Após 2 h de reação, o material obtido foi centrifugado e lavado utilizando água Milli-Q[®] e por último álcool etílico. Durante todo esse processo, foram verificados o pH do material para deixá-lo neutro.

A parte sólida foi submetida à secagem em um forno tubular a 80 °C por 1 hora com fluxo de nitrogênio de 100 sccm*. Depois de caracterizado, o material foi calcinado no forno a uma temperatura de 380 °C por 2 horas com fluxo de gases nitrogênio e hidrogênio de 100 sccm e 10 sccm, respectivamente, para AM1 e 100 sccm e 20 sccm para AM2.

Todo o procedimento experimental se encontra no fluxograma da Figura 2.2 a seguir:

*A taxa de fluxo volumétrico é medida em centímetro cúbico padrão por minuto e representado pela unidade: sccm (abreviação do inglês “*Standard Cubic Centimeters per Minute*”)

Figura 2.2: Resumo das etapas da síntese das amostras FeCo@CoFe₂O₄.



2.3 Métodos de Caracterização

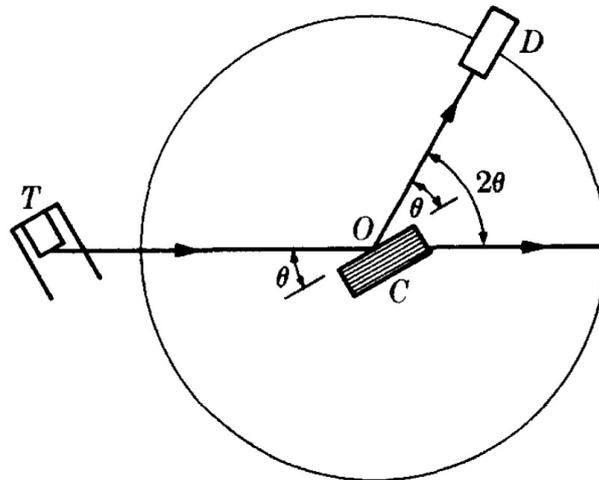
Para as análises de caracterização estrutural e magnética do material obtido, as amostras foram maceradas em um almofariz e submetidas às análises de difração de raios X (DRX) e de magnetometria de amostra vibrante. As amostras ainda foram analisadas em um espectômetro Mössbauer. Essas técnicas permitiram determinar as fases formadas, o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede, e análises magnéticas.

Na seção será feita uma breve revisão sobre o funcionamento dos equipamentos utilizados para fazer tais medidas.

2.3.1 Difração de Raios X

São mostradas na figura 2.3 as características essenciais de um difratômetro de raios X. Raios X emitidos do tubo T são incididos em um cristal C que pode ser fixado, a qualquer ângulo desejado, ao feixe incidente através de rotação sobre um eixo por O , o centro do círculo do espectômetro. D é um detector que mede a intensidade dos raios X difratados; também pode ser rotacionado sobre O e pode ser fixado a qualquer posição angular desejada. Os planos de reflexão de espaçamento conhecido são paralelos a sua superfície, como sugerido pelo desenho. Em uso, o cristal é posicionado de forma que seus planos refletidos façam algum ângulo θ particular com o feixe incidente, e D é fixado ao ângulo 2θ correspondente. A intensidade do feixe de raios X difratados será então medido em função de 2θ ; este procedimento será repetido para vários ângulos θ [57].

Figura 2.3: Difratômetro de raios X.



Fonte: Cullity (1978) [57].

Para as medidas de difratometria de raios X realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), foi utilizado um difratômetro de raios X modelo Miniflex II da marca Rigaku. A Figura 2.4, mostra o equipamento em questão.

Figura 2.4: Difratorômetro de Raios-X do LAMOp.



Algumas especificações dos componentes são citadas abaixo:

2.3.2 O método de Rietveld

É um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difratogramas de raios X ou nêutrons em amostras na forma de pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante [58].

A partir do refinamento dos padrões de raios X, o método Rietveld pode ser usado para: indexação de fases cristalinas, refinamentos de célula unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede (microestrutura), análise quantitativa de fases, determinação de estruturas cristalinas, refinamento de estruturas cristalinas, determinação de orientação preferencial (textura), etc [58].

Existem vários aplicativos que utilizam o método de Rietveld para facilitar o refinamento. No presente trabalho utilizou-se o programa MAUD (Material Analysis Using

Diffraction). O software é gratuito e pode ser adquirido no site (bem como seus tutoriais) na página: <http://www.ing.unitn.it/~maud/>

O método de refinamento Rietveld foi desenvolvido por Hugo Rietveld para o uso na caracterização de materiais cristalinos com o uso de difração em nêutrons [59]. Como ele próprio escreve no final de seu artigo de 1969 [59]: “*O método também pode, em princípio, ser estendido para diagramas de raios X de pó, se uma função satisfatória puder ser encontrada para descrever os perfis dos picos*”. Essa adaptação foi feita em 1975 pelos pesquisadores Young e Mackie (1975) [60].

A difração de nêutrons e de raios X de amostras em pó resulta num padrão caracterizado por picos intensos em determinadas posições. A altura, a largura e a posição destes picos podem ser usadas para determinar muitos aspectos da estrutura dos materiais. Este usa a aproximação dos mínimos quadrados para refinar um perfil de linha teórico até que combine com o perfil medido [42]. Neste caso, o que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada (I_i^{obs}) e a calculada (I_i^{calc}) ($\Delta I_i = I_i^{\text{obs}} - I_i^{\text{calc}}$) atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada (δM) é dada pela equação abaixo, chamada função minimização [58]:

$$\delta M = \sum_i w_i (I_i^{\text{obs}} - I_i^{\text{calc}})^2 \quad (2.6)$$

onde $w_i = 1/I_i^{\text{obs}}$.

A intensidade calculada I_i^{calc} num difratômetro com pó para um determinado ponto i é dado por [61],

$$I_i^{\text{calc}} = S_F \sum_{j=1}^{N_{\text{fases}}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{\text{picos}}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} + bkg_i \quad (2.7)$$

onde o índice j refere-se a quantidade de fases cristalinas existentes nas medidas, k refere-se aos picos de todas as fases, L_k é o fator de Lorentz-polarização, $F_{k,j}$ é o fator de

estrutura [†] (que inclui a multiplicidade da reflexão k (m_k) (com h, k^\ddagger, l índices de Miller), o fator temperatura (B_n), $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$, função de forma do perfil (PV: η , HWHM), P_k é a função de orientação preferencial usada para corrigir a orientação preferencial, e $bk g_i$ é a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto. O fator de escala (para cada fase) é escrito como [61]:

$$S_j = S_F \frac{f_j}{V_j^2} \quad (2.8)$$

onde S_j é o fator de escala de fase (o fator global Rietveld escala genérico); S_F é a intensidade do feixe (que depende da medição); f_j é a fração de volume da fase; V_j é o volume da cela da fase (em alguns programas ele aparece no fator F). No programa Maud os últimos três termos devem ser mantidos separadamente [61].

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição na cela unitária [62].

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma [63]. Os principais são representados abaixo:

- a) Os parâmetros da estrutura cristalina** incluem: as coordenadas (x, y, z) da posição dos átomos na cela unitária, os deslocamentos atômicos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões (a, b, c) da célula unitária e os ângulos (α, β, γ) entre os vetores, tensões e deformações, textura, tamanhos de cristalitos, discordância e defeitos planares [62].
- b) O fator de escala** corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e observado [63, 64].

$${}^\dagger F_{k,j} = m_k \sum_{n=1}^N f_n e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \left[e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \right]$$

[‡]Não confundir k do índice da somatória, com k dos índices de Miller

- c) **A radiação de fundo** está relacionada com a consequência de vários fatores, tais como: fluorescência da amostra, ruído do detector, fases amorfas, espalhamento dos raios-X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta-amostra, entre outros fatores [62].
- d) **O parâmetro de perfil** se refere as funções usadas para ajustar a forma do pico de difração calculado ao difratograma observado. As funções mais comuns são: gaussiana, lorentziana, voigt, pseudo-voigt [62, 63, 64]. Com o auxílio desses parâmetros e/ou funções, é possível calcular um padrão difratométrico associado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado [62].

Além destes parâmetros, existem diversos métodos utilizados na Análise Quantitativa de Fase (AQF) por difração de raios X, tendo como premissa básica o fato de considerarem os efeitos da absorção sobre as intensidades e utilizarem as intensidades integradas através de comparações entre picos arbitrariamente [62].

Um refinamento chegou ao seu final quando os parâmetros que estão sendo refinados não variam mais e a função minimização (δM) atingiu o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, esses índices são o R ponderado, R_{wp} , (“*R*-weighted pattern” [65]), e o “goodness of fit”, $GofF$ [58].

O R ponderado, R_{wp} , é definido como:

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{obs} - I_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{obs})^2}}, \quad (2.9)$$

onde I_i^{obs} e I_i^{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada ponto, respectivamente, e $w_i = 1/I_i^{obs}$.

Enquanto R_{wp} está diminuindo, podemos dizer que refinamento está sendo bem sucedido. Quando o índice R_{wp} não estar mais variando, significa que o mínimo de δM já foi atingido [58].

O índice de ajuste ou qualidade de refinamento é dado pela expressão [62, 66]:

$$GofF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad (2.10)$$

onde R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} [58]. Este parâmetro ($GofF$) é denominado de “Goodness of fit”, o qual correlaciona os parâmetros estruturais e de perfil [62], e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos [58].

Em geral, valores de $GofF < 1$ indica ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores do $GofF > 1,5$ indica inadequação do modelo ou a existência de mínimo local [62].

O R esperado, R_{exp} , é dado por [58]:

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{(N - P)}{N \sum_{i=1} w_i (I_i^{obs})^2}}, \quad (2.11)$$

sendo N o número medidos no difratograma, e P o número de parâmetro refinados [58].

Uma vez que o refinamento tenha sido concluído, podemos obter informações importantes sobre a caracterização estrutural das amostras, tais como análise quantitativa de fase, tamanho médio das partículas, parâmetros de rede, entre outros [66].

2.3.3 Magnetometria de Amostra Vibrante

As medidas magnéticas foram obtidas no Physical Property Measurement System (PPMS) utilizando um magnetômetro de amostra vibrante. A partir dessas medidas obtemos a magnetização da amostra quando submetida a um campo magnético aplicado. O PPMS possui uma haste, cujo material não é magnético, onde se prende o material a ser medido em uma extremidade enquanto na outra extremidade é fixada no drive do equipamento para que forneça uma frequência de vibração. Em seguida, um eletroímã

gera um campo magnético na direção da amostra que, por sua vez se magnetiza [67]. No nosso caso, o campo foi aplicado na direção perpendicular a reta que passa pela haste.

A Figura 2.5 mostra o equipamento utilizado no LAMOp. Com esse equipamento é possível fazer medidas magnéticas em temperatura de 400 K e em baixas temperaturas ao redor de 2 K. Para garantir esse resfriamento existe o sistema de refrigeração a base de gás hélio.

Figura 2.5: PPMS do LAMOp.



As medidas de magnetização podem ser feitas em função do campo magnético aplicado (no caso ciclos histereses), assim como em função da temperatura (zero-field-cooling (ZFC) e field-cooling (FC)).

2.3.4 Espectroscopia Mössbauer

Um esquema de uma organização de espectrômetro Mössbauer típica é mostrada na Figura 2.6. Uma fonte radioativa é presa ao transdutor de velocidade máxima ajustável que pode oscilar longitudinalmente. O procedimento mais comum é expor uma fina camada de amostra sólida contendo núcleos potencialmente absorvedores em seu estado

fundamental à radiação- γ emitida por uma outra amostra contendo os mesmos núcleos inicialmente em seus estados excitados [34].

Figura 2.6: Esquema ilustrativo do espectrômetro Mössbauer.



Fonte: Gütlich et al (2011) [68].

Após a radiação ultrapassar a amostra existe um detector que conta a quantidade de radiação- γ transmitida. A radiação emitida sofre uma alteração na energia causada pelo efeito Doppler devido à oscilação dado por:

$$E(v) \approx E(v = 0) \left(1 + \frac{v}{c}\right), \quad (2.12)$$

onde v é a velocidade da fonte e c é a velocidade da luz.

O espectro Mössbauer é a curva da contagem da radiação- γ transmitida em função da velocidade da fonte. A partir do espectro podemos determinar os seguintes parâmetros:

- a) **Deslocamento isomérico (δ)** : Está relacionado com a probabilidade dos elétrons das camadas mais internas de interagirem com o núcleo do átomo. Essa densidade está relacionada com o estado de valência dos íons.
- b) **Desdobramento quadrupolar (ΔE_q)** resulta da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo. Está relacionado com a distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presente na amostra.
- c) **Interação hiperfina magnética (B_{hf})**: resulta da interação do campo magnético na região nuclear. Esta interação quebra os estados de degenerescência dos níveis de energia dos estados nucleares, dando origem a um desdobramento magnético.

O desdobramento magnético é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado na região nuclear. Dessa forma, podemos medir campo, identificando a ordem estrutural magnética.

Capítulo 3

Resultados e discussões

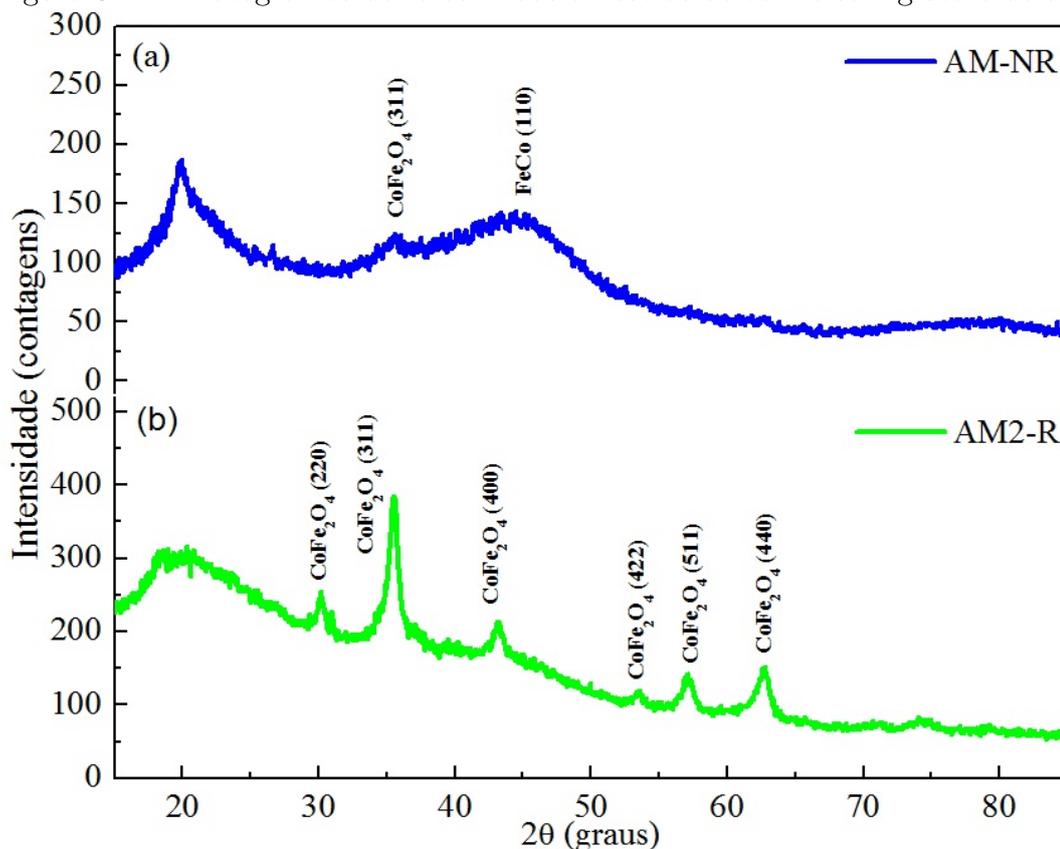
Nesse capítulo serão mostrados os resultados obtidos usando as técnicas de caracterização, bem com as análises feitas a partir destes e discutiremos os mesmos. Inicialmente foram feitas medidas de difração de raios X para sabermos se as fases cristalinas de fato tinha se formado. Confirmado a estrutura pela a difração de raios X fizemos as medidas no de magnetização e por fim foram feitas medidas espectômetro Mössbauer.

3.1 Difração de raios X

A Figura 3.1 mostra os difratogramas de raios X para as amostras não reticuladas, AM-NR, e reticuladas, AM-R. O perfil de difração de raios X das partículas obtidas sem a presença do agente reticulante evidencia um pico de difração em $2\theta = 20^\circ$ que está de acordo com a difração de raios X da quitosana referente a forma de cristal II, que corresponde a de difração do plano (100). A forma de cristal II da quitosana é ortorrômbica, cujos parâmetros de rede são $a = 4,4 \text{ \AA}$, $b = 10,0 \text{ \AA}$ e $c = 10,3 \text{ \AA}$. Já tem sido encontrada na literatura que a cristalinidade da quitosana se deve a existência das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, dependentes do grau de desacetilação do biopolímero. A utilização do agente reticulante no processo de síntese das partículas ocasionou um alargamento do pico de difração, indicando claramente a ocorrência da

reticulação química das cadeias de quitosana, com conseqüente formação das bases de Schiff. Ambas as amostras apresentaram a formação de mais duas fases, uma fase referente a ferrita de cobalto e uma outra referente à liga metálica FeCo. Podemos observar que a reticulação química ocorrida antes da síntese das nanopartículas intensificou a formação da ferrita de cobalto.

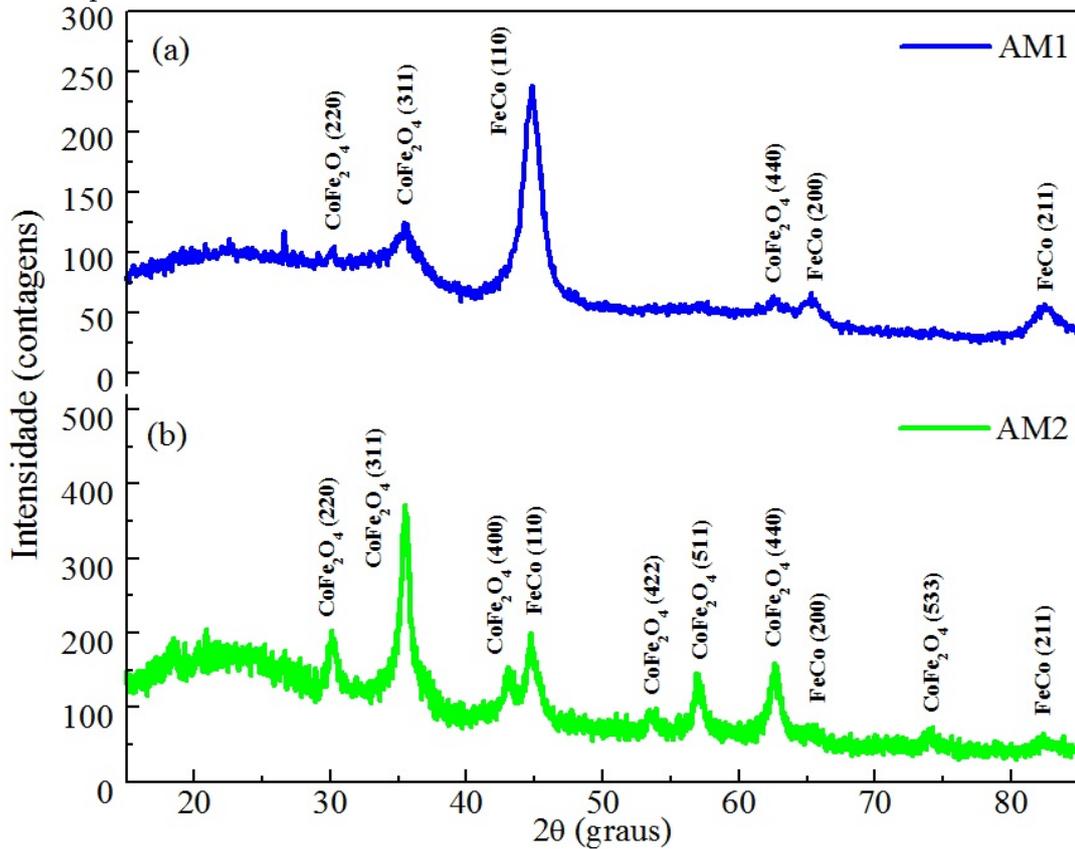
Figura 3.1: Difratogramas de raios X das amostras de com e sem glutaraldeído.



A Figura 3.2 mostra os difratogramas de raios X dos mesmos materiais submetidos ao tratamento térmico, a fim de remover a matéria orgânica presente na amostra bem com os compostos de boro. Neles podemos observar nitidamente os picos das fases das nanopartículas referentes a liga metálica FeCo e ferrita de cobalto CoFe_2O_4 . Ao compararmos os perfis de difração de raios X das amostras, percebemos pela intensidade dos picos, que as partículas obtidas mediante o processo de reticulação química anterior à síntese

favoreceu a formação da ferrita de cobalto, possivelmente por ter alterado a disposição das cadeias de quitosana em solução aquosa.

Figura 3.2: Difratoogramas de raios X das amostras AM1 e AM2 após o tratamento térmico de 380 °C por 2 h.



Os padrões de difração das duas amostras permitiram a determinação dos parâmetros de rede a temperatura ambiente. Por meio do software MAUD, os parâmetros foram calculados utilizando o método de Rietveld. Os resultados são apresentados na Tabela 3.1. Os parâmetros de rede obtidos com o refinamento Rietveld concordam com os valores esperados para a liga FeCo (2,86 Å) e para a ferrita de cobalto (8,42 Å) ambas com simetria cúbica e de grupos espaciais Pm-3m e Fm-3m:1, respectivamente.

No processo de síntese, como dito antes, são precipitados nanopartículas de FeCo

numa solução redutora de boroidreto de sódio numa atmosfera de N_2 , entretanto o processo de lavagem foi feito em atmosfera ambiente o que propiciou a oxidação do ferro-cobalto. Portanto, camadas atômicas de $FeCo_2O_4$ foram crescidas sobre as nanopartículas de FeCo criando a estrutura núcleo-casca de $FeCo@CoFe_2O_4$. O diâmetro médio (d_{FeCo}) obtido pelo refinamento para o núcleo de FeCo foi de 8,47 nm para a AM1, enquanto a espessura ($d_{CoFe_2O_4}$) da casca foi de 2,06 nm, o que corresponde a 1/4 do diâmetro da liga. Para a AM2, o diâmetro do núcleo foi de 15,1 nm e a espessura da casca foi de 8,90 nm, o que corresponde à 1/2 do diâmetro da liga metálica aproximadamente. Podemos considerar que os valores obtidos para os tamanhos médios dos cristalitos de $CoFe_2O_4$ referem-se as espessuras das cascas dessas nanopartículas. Dessa forma, podemos calcular o tamanho médio (D) das partículas definindo $D = d_{FeCo} + 2d_{CoFe_2O_4}$. Portanto, obtemos $D = 12,6$ nm para AM1 e $D = 32,9$ nm.

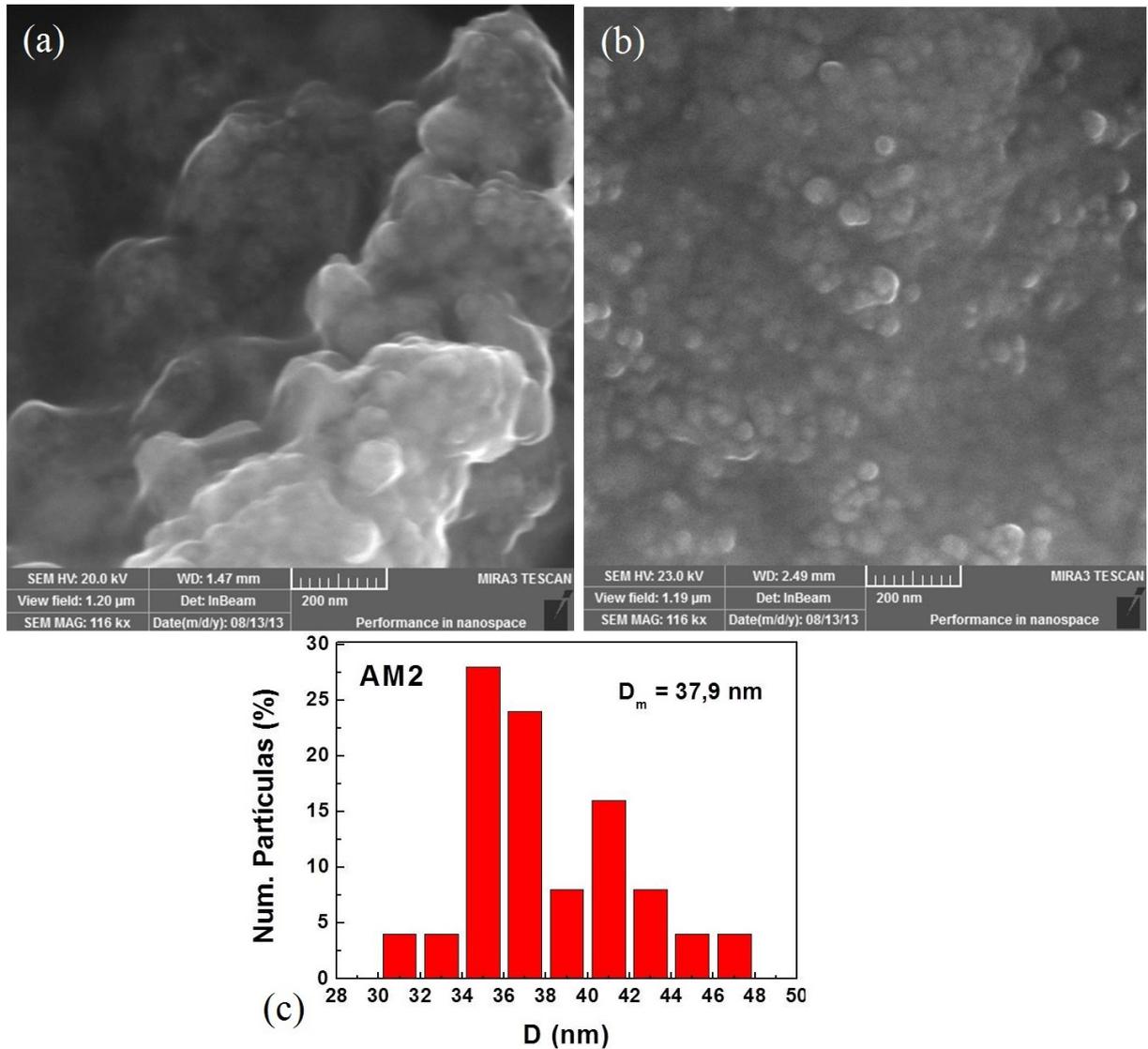
Tabela 3.1: Parâmetros estruturais obtidos com o refinamento Rietveld das amostras.

Fase	Amostra 1		Amostra 2	
	CoFe	CoFe ₂ O ₄	CoFe	CoFe ₂ O ₄
Grupo espacial	Pm-3m	Fd-3m:1	Pm-3m	Fd-3m:1
Parâmetro de rede (Å)	2,86	8,42	2,86	8,38
Tamanho (nm) ^a	8,47	2,06	15,1	8,90
Porcentagem em massa (%)	51,7	48,3	15,2	84,8

^aNo caso da liga metálica FeCo o tamanho se referem ao comprimento do diâmetro do núcleo e da ferrita $CoFe_2O_4$ à espessura da camada.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução por emissão de campo (MEV-FEG), modelo MIRA3 da empresa TESCAN da UERN. As micrografias de MEV para as amostras AM1 e AM2 são mostradas nas Figuras 3.3(a) e 3.3(b). Para a obtenção das micrografias a tensão do feixe de elétrons foi de 23 kV, uma magnificação 116.000X e o detector InBeam.

Figura 3.3: Imagens do MEV para as amostras AM1 (a) e AM2 (b). (c) Histograma para a amostra AM2.



Para a amostra AM1 observamos um aglomerado de partículas muito denso dificultando a identificação das nanopartículas de $\text{FeCo}_2\text{@CoFe}_2\text{O}_4$. No entanto, a imagem revela que essas nanopartículas possuem formatos aproximadamente esféricos. Quando a imagem é ampliada digitalmente conseguimos identificar algumas partículas com tamanhos em torno de $D = 16$ nm (para isso, usamos o software ImageJ, versão 1.44p). Este

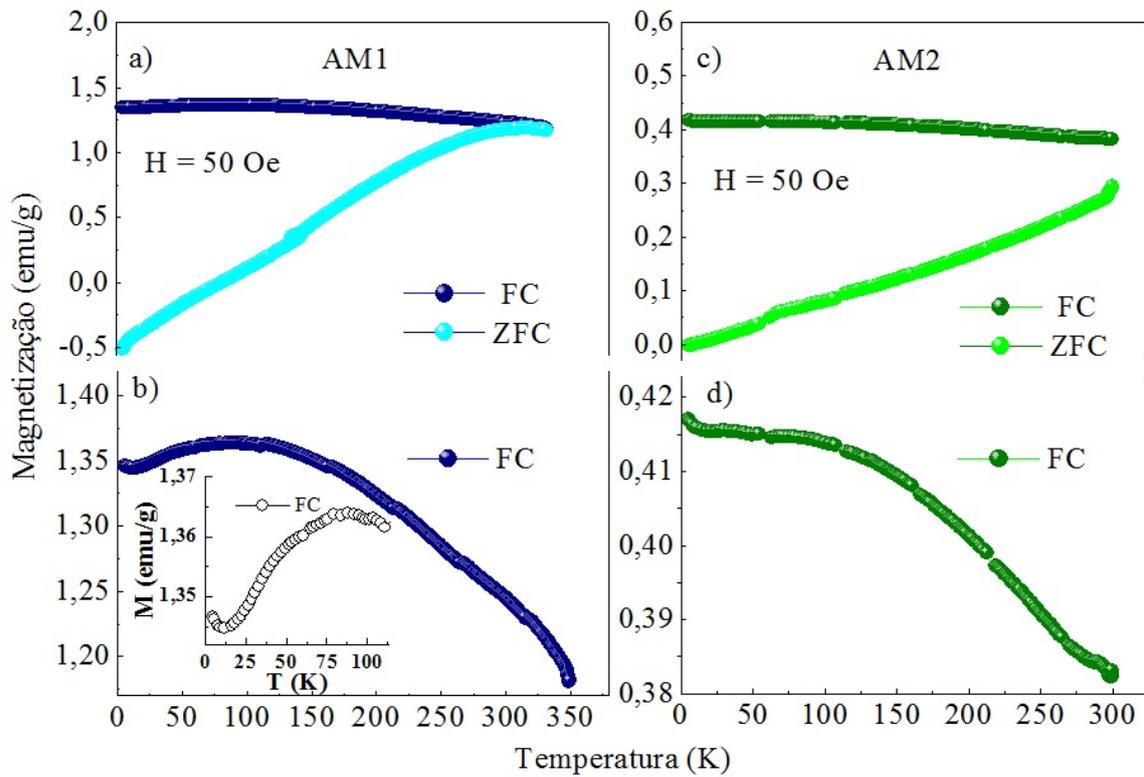
valor para o tamanho das partículas aproxima-se do valor obtido por DRX (13 nm). A micrografia de MEV para a amostra AM2 define melhor a microestrutura das nanopartículas mostrando os seus contornos e formatos, neste caso, podemos confirmar que essas nanopartículas possuem um formato esférico. Além disso, foi possível determinar os tamanhos e fazer a contagem de aproximadamente 50 partículas e construir um histograma (ver Figura 3.3). O tamanho médio das partículas obtido aqui foi de 37,9 nm que está de acordo com o obtido por DRX (33 nm).

3.2 Magnetometria de amostra vibrante

3.2.1 “Zero-Field-Cooling” (ZFC) e “Field-Cooling” (FC)

A Figura 3.4 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura, T (em kelvin), depois de resfriar a AM1 em campo zero (ZFC) e em um campo de 50 Oe (FC). Em ambos os casos também foram registrados os dados em um campo de 50 Oe durante o aquecimento de cada amostra. Como pode ser observado, as partículas estão em um estado bloqueado acima de 350 K para AM1. Uma análise cuidadosa do FC revela a existência de uma transição perto 100 K, (Figura 3.4b). Na inserção da Figura 3.4b podemos observar com detalhe essa transição que é muito semelhante a da Figura 1.7. Também Jaffari et al [69] obtiveram resultados análogos para nanopartícula núcleo-casca de $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{33}\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ para uma temperatura ~ 175 K. Essa transição, segundo os autores, se deve ao fato da camada amorfa de CoFe_2O_4 das nanopartículas gerar uma competição de interações entre os spins orientados aleatoriamente. Os efeitos destas interações são conhecidos por causarem comportamento tipo vidro de spin. Esta tendência é refletida na diminuição contínua da magnetização com temperatura decrescente abaixo de 100 K, como mostrado na inserção da Figura 3.4b. É importante salientar que em vidros de spins reais a magnetização do FC é diferente de zero até a mais baixa temperatura. [69]

Figura 3.4: FC-ZFC da amostra AM1 e AM2 calcinadas.

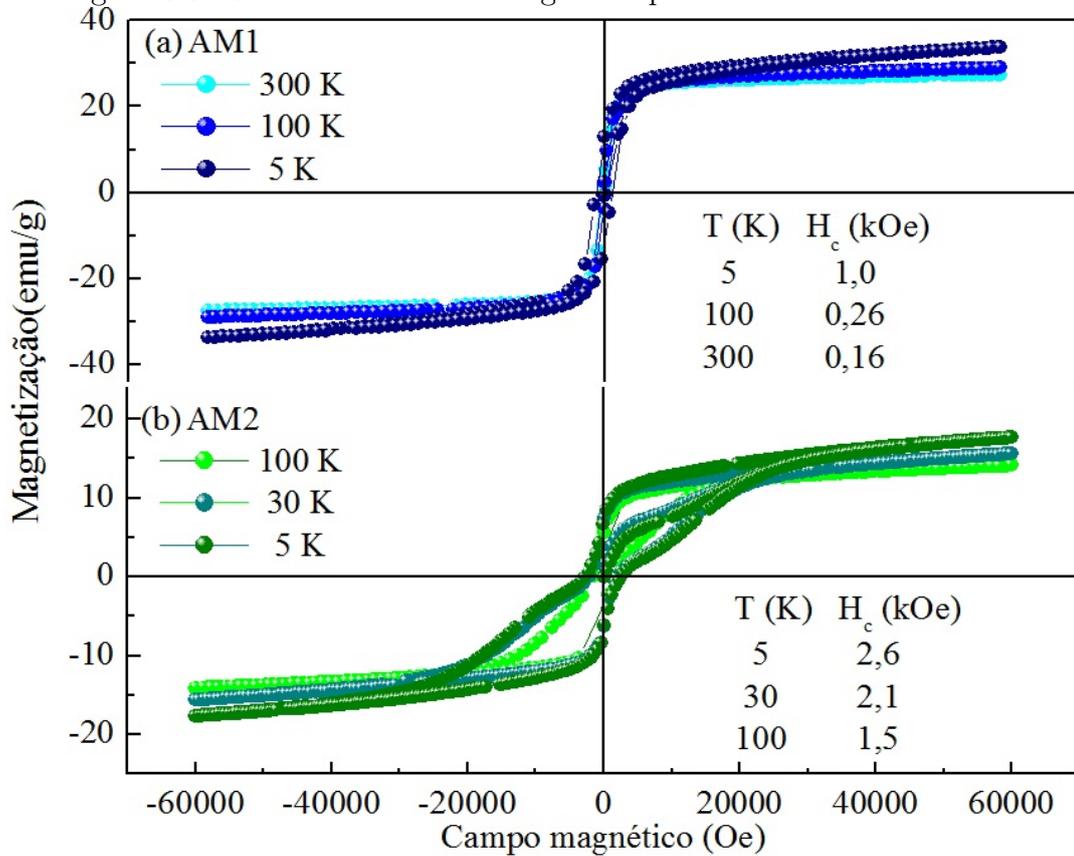


Nas medidas de FC e ZFC da AM2 observamos que não houve transição de fase para temperaturas abaixo da ambiente, apenas um distanciamento a temperatura ambiente das curvas de ZFC e FC (Figura 3.4c), o que mostra ser um processo irreversível.

3.2.2 Histereses

As medidas de magnetização em função do campo magnético foram feitas a temperatura de 5, 100 e 300 K para AM1 e 5, 30 e 100 K para AM2, como mostradas na Figura 3.5 para cada material.

Figura 3.5: Ciclos de histereses magnético para a amostra AM1 e AM2.



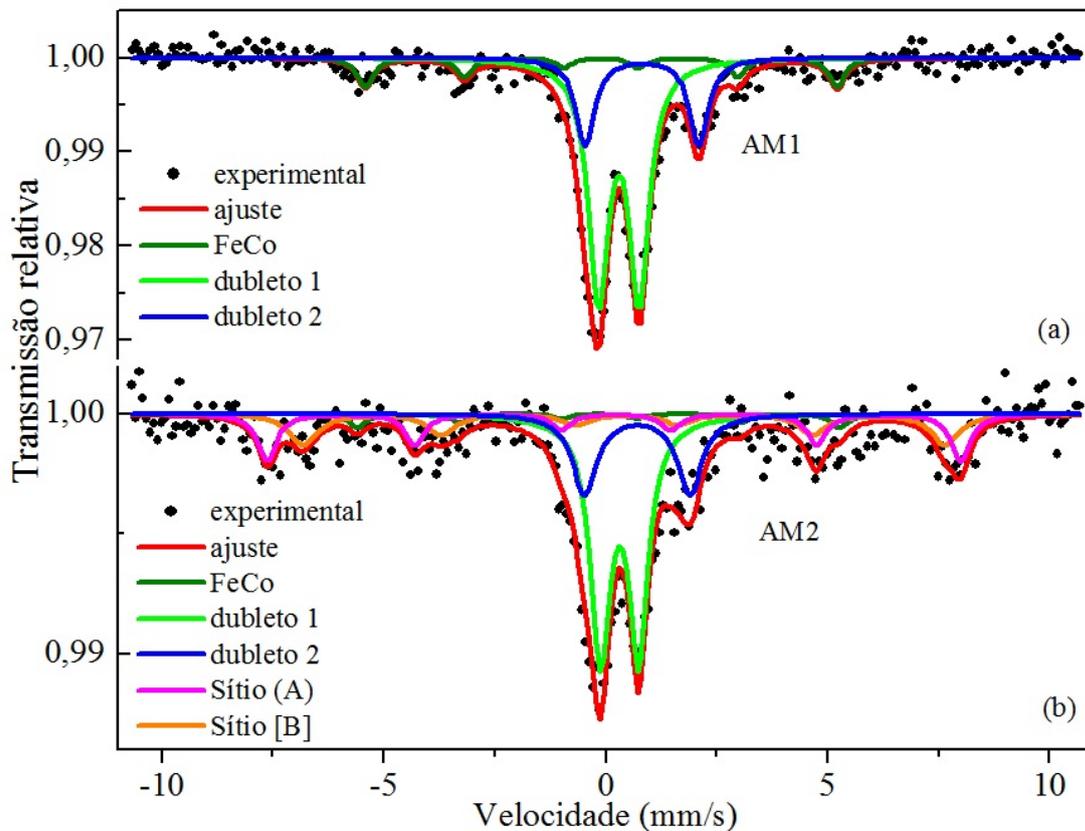
As curvas de histereses da AM1 depois do tratamento térmico mostram uma pequena coercividade de 1,0 kOe, 0,26 kOe e 0,16 kOe para as temperaturas de 5 K, 100 K e 300 K, respectivamente, devido à grande presença da liga FeCo. Podemos observar em 5 K (Figura 3.5a) um aumento repentino na curva de histerese, característico do comportamento vidro de spin. Isso se deve a fina casca formada pela CoFe_2O_4 (~ 2 nm) que deve estar amorfa onde os spins que se encontram na superfície se congelam em uma fase tipo vidro de spin em temperatura abaixo de 100 K, como observado e discutido nas medidas de FC feitas $H = 50$ Oe.

No gráfico da Figura 3.5b, mostra as medidas de magnetização da AM2. Os laços de histereses apresentam uma deformação característica, quando se tem um acoplamento magnético tipo exchange-spring de uma fase magneticamente mole e outra magnética-

mente dura. Pode-se observar que a deformação nos laços de histerese se intensificam em temperaturas abaixo de 100 K. A curva de FC mostra uma mudança na inclinação em torno desta temperatura. Publicações recentes [70] preveem este tipo de comportamento quanto se tem uma estrutura de partícula mole/dura, no nosso caso temos FeCo(mole)/CoFe₂O₄(dura). Os altos campos coercivos 2,6 kOe e 1,5 kOe para as temperaturas de 5 e 100 K, respectivamente, mostram que a amostra é magneticamente dura devido à grande espessura da camada de CoFe₂O₄.

3.3 Espectroscopia Mössbauer

Figura 3.6: Espectros Mössbauer obtidos em $T = 300$ K para amostra AM1 (a) e AM2 (a). Os espectros foram ajustados usando o programa Normos.



Os parâmetros hiperfinos correspondem aos ajustes mostrados na Figura 3.6 são apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

O espectro Mössbauer obtido para a amostra AM1 mostra apenas dois dubletos paramagnéticos e a presença da liga Fe-Co. Os parâmetros hiperfinos nos dubletos da amostras AM1 indicam claramente que estes correspondem aos spins alto do ferro II e o ferro III.

Tabela 3.2: Parâmetros do espectro Mössbauer para a amostra AM1.

Regiões	H_{hf} (kOe)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Área (%)
FeCo	33,60	-0,08046	—	13,32
Dubleto 1	—	0,3018	0,9223	63,72
Dubleto 2	—	0,8252	2,569	22,96

Medidas análogas em que apresentam tais dubletos, foram obtidas por Delplancke et al [71] e segundo o mesmo é difícil ser mais específico sobre a natureza exata destes componentes paramagnéticos. Também segundo o autor é possível que este dubletos possam corresponder ao ferro II e o ferro III dos complexos de borato que poderia ser retido durante a lavagem das amostras [71]. No nosso caso, os dubletos com deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar maiores (ver Tabela 3.3) correspondam a liga Fe-B que não foi observado por difração de raios X, por ser uma fase amorfa. Portanto, só através de uma medida local, por meio da espectroscopia Mössbauer conseguimos identificar e quantificar a fase Fe-B. Já os dubletos com deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar menores (ver Tabela 3.3) correspondem ao ferro no estado de valência 3+ (Fe III). Neste caso, representa a fase cristalina de CoFe_2O_4 no estado superparamagnético.

Tabela 3.3: Parâmetros do espectro Mössbauer para a amostra AM2.

Regiões	H_{hf} (kOe)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Área (%)
FeCo	33,67	-0,1553	—	4,125
Dubleto 1	—	0,3086	0,8553	44,21
Dubleto 2	—	0,7057	2,360	18,70
Sítio A	48.48	0.7079	2.367	16,75
Sítio B	44.85	0,2048	-0,04682	16.21

O espectro Mössbauer obtido para a amostra AM2 mostra um dois sextetos correspondente aos sítios (A) e [B] da ferrita de cobalto, dois dubletos paramagnéticos e a presença da liga Fe-Co. Os dois sextetos caracteriza a fase bloqueada da ferrita de cobalto, e correspondem a contribuição da interação hiperfina magnética dos sítios octaédricos e o outro dos sítios tetraédricos. E da mesma forma que AM1 temos a presença dos dois dubletos devido a fases paramagnética da liga Fe-B e da ferrita.

Capítulo 4

Conclusões

Este trabalho apresenta dados experimentais da obtenção do material com estrutura núcleo-casca, sendo o núcleo de liga metálica ferro-cobalto e a casca ferrita de cobalto. O estudo foi feito fundamentando-se num novo método de redução química em solução aquosa de quitosana para a preparação das amostras.

O refinamento Rietveld do difratograma de raios X mostraram que os núcleos das nanopartículas AM1 apresentam diâmetros médios de 8,5 nm. Os resultados de magnetização em função do campo magnético mostram que essas nanopartículas estão bloqueadas a temperatura ambiente. Na espectroscopia Mössbauer, feita a temperatura ambiente, essas nanopartículas apresentam dois dubletos que corresponde a ferrita de cobalto e a liga ferro-boro. Medidas de magnetização em função da temperatura da amostra AM1 apresentaram uma transição em torno da temperatura de 100 K indicando uma transição tipo vidro de spin da fina camada superficial (~ 2 nm) composta pela ferrita de cobalto. Nos ciclos de histerese, feitos a temperatura ambiente, a fina camada da ferrita de cobalto e o ferro-boro não contribuem para a magnetização da amostras. Assim, o valor da magnetização de saturação dessa amostra, considerando somente a contribuição da liga ferro-cobalto é de 218 emu/g que se aproxima do valor esperado para M_s para FeCo em bulk [29, 30].

As nanopartículas AM2 foram obtidas seguindo o mesmo procedimento da AM1

com diferença da utilização do glutaraldeído. Podemos perceber que a reticulação química provocou a formação da ferrita de cobalto. O refinamento do difratograma de raios X mostra que o núcleo apresenta diâmetro médio de 15,1 nm. O diâmetro médio das partículas (núcleo mais casca) da amostra AM2 foi de 33 nm, bem próxima ao obtido a partir das imagens de MEV ($D_m = 37,9$ nm). Os resultados de magnetização em função do campo magnético mostra que tais partículas encontra-se no estado bloqueado e que há um acoplamento magnético tipo “*exchange-spring*” em baixa temperatura. Resultados de espectroscopia Mössbauer mostraram a existência de dois sextetos referentes aos sítios (A) e [B] da ferrita de cobalto e dois dubletos como o da amostra AM1, um referente a ferrita de cobalto e o outro a liga ferro-boro. Portanto, essas nanopartículas com estrutura núcleo-casca $\text{CoFe}_2\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ também encontram-se bloqueadas na janela de tempo de medida da espectroscopia Mössbauer.

Por fim, este trabalho mostrou que o novo processo de síntese desenvolvido pode ser usado para obter nanopartículas com diferentes tamanhos e espessuras da casca da ferrita de cobalto. O controle desses parâmetros microestruturais permitiu estudar diversos comportamentos magnéticos nestas nanopartículas, como: ferromagnético, vidro de spin e acoplamento “*exchange-spring*”.

Referências Bibliográficas

- [1] BADER, S. D. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism. *Reviews of Modern Physics*, v. 78, n. 1, p. 1–14, 2006.
- [2] HASSAN, R. S. et al. Tuning the coercive field of CoFe₂ in hard/soft CoFe₂O₄/CoFe₂ bilayers. *New Journal of Physics*, v. 9, p. 364, 2007.
- [3] KNOBEL, M. Aplicações do magnetismo. *Ciência Hoje*, v. 36, n. 215, p. 18–26, 2005.
- [4] BINNS, C. *Nanomagnetism: fundamentals and applications*. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2014. (Frontiers of Nanoscience, v. 6). ISBN 978-0-08-098353-0.
- [5] ANDRÄ, W.; NOWAK, H. *Magnetism in medicine*. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. ISBN 978-3-527-40558-9.
- [6] BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. *Scientific Reports*, v. 3, p. 2887, 2013.
- [7] JIANG, J. S.; BADER, S. D. Rational design of the exchange-spring permanent magnet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 26, p. 064214, 2014.
- [8] KNELLER, E. F.; HAWIG, R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 27, n. 4, p. 3588–3600, 1991.

- [9] HABIB, A. H. et al. Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy. *Journal of Applied Physics*, v. 103, p. 07A307, 2008.
- [10] CARROLL, K. J. et al. Annealing of amorphous $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ nanoparticles synthesized by a modified aqueous reduction using NaBH_4 . *Journal of Applied Physics*, v. 107, p. 09A303, 2010.
- [11] SKOMSKI, R. *Simple models of magnetism*. New York: University Press Oxford, 2008. (Oxford Graduate Texts). ISBN 978-019-857075-2.
- [12] GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. São Paulo: Edusp, 2009.
- [13] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.
- [14] KITTEL, C. *Introdução a física do estado sólido*. Tradução de Ronaldo Sérgio de Biasi. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. Título original: Introduction to Solid State Physics.
- [15] KNOBEL, M. Partículas finas: Superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 387–395, 2000.
- [16] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. S120–S129, 1959.
- [17] LEITE, G. C. P. et al. Exchange coupling behavior in bimagnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p. 2711–2716, 2012.
- [18] FULLERTON, E. E.; JIANG, J.; BADER, S. Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, p. 392–404, 1999.

- [19] BUZINARO, M. A. P. *Caracterização magnética das cromitas $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$* . Dissertação (Mestrado em Ciências) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 2009.
- [20] RAMIREZ, A. P. Strongly geometrically frustrated magnets. *Annual Review of Materials Science*, v. 24, p. 453–480, 1994.
- [21] SEGATTO, B. R. *Magnetismo de ferritas nanoestruturadas preparadas por mecanossíntese e sol-gel protéico*. Tese (Doutorado em Ciências Físicas) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2011.
- [22] MUROI, M.; STREET, R.; MCCORMICK, P. G. Magnetic properties of ultrafine $MnFe_2O_4$ powders prepared by mechanochemical processing. *Physical Review B*, v. 63, p. 184414, 2001.
- [23] BINDER, K.; YOUNG, A. P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics*, v. 58, n. 4, p. 801–976, 1986.
- [24] RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, v. 96, n. 1, p. 99–102, 1954.
- [25] FISCHER, K. H.; HERTZ, J. A. *Spin glasses*. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 1991.
- [26] SHERRINGTON, D.; KIRKPATRICK, S. Solvable model of a spin-glass. *Physical Review Letters*, APS, v. 35, n. 26, p. 1792–1796, 1975.
- [27] LIU, Y. et al. Magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys by high-energy milling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 377, p. 202–206, 2004.
- [28] PAL, S. K.; BAHADUR, D. Shape controlled synthesis of iron-cobalt alloy magnetic nanoparticles using soft template method. *Materials Letters*, v. 64, p. 1127–1129, 2010.

- [29] ABBAS, M. et al. One-pot synthesis of high magnetization air-stable FeCo nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters*, v. 91, p. 326–329, 2013.
- [30] SHOKUH FAR, A.; AFGHAHI, S. S. S. Size controlled synthesis of FeCo alloy nanoparticles and study of the particle size and distribution effects on magnetic properties. *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2014, p. 1–10, 2014.
- [31] BRAGA, T. P. et al. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 622, p. 408–417, 2015.
- [32] SOURMAIL, T. Near equiatomic FeCo alloys: constitution, mechanical and magnetic properties. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 50, n. 7, p. 816–880, 2005.
- [33] MANCIER, V. et al. Morphologic, magnetic, and Mössbauer spectral properties of Fe₇₅Co₂₅ nanoparticles prepared by ultrasound-assisted electrochemistry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 281, p. 27–35, 2004.
- [34] GALDINO, V. B. *Estudo dos acoplamentos magnéticos em nanopátículas CoFe₂O₄/CoFe₂ com estrutura de núcleo-camada*. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró-RN, 2011.
- [35] LUBORSKY, F. E.; PAINE, T. O. Coercive force and remanence of 25-A to 2000-A diameter cobalt, iron, and iron-cobalt alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 5, p. 68S–70S, 1960.
- [36] KUMAR, C. S.; MOHAMMAD, F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 63, p. 789–808, 2011.

- [37] GRIGOROVA, M. et al. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 183, p. 163–172, 1998.
- [38] PILLAI, V.; SHAH, D. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 163, p. 243–248, 1996.
- [39] MAAZ, K. et al. Magnetic response of core-shell cobalt ferrite nanoparticles at low temperature. *Journal of Applied Physics*, v. 105, p. 113917, 2009.
- [40] CHINNASAMY, C. N. et al. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 14, p. 2862–2864, 2003.
- [41] MASHEVA, V. et al. On the magnetic properties of nanosized CoFe_2O_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 196-197, p. 128–130, 1999.
- [42] JÚNIOR, F. H. S. *Efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do nanocompósito de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$* . Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró-RN, 2012.
- [43] CAMILO, R. L. *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia*. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- [44] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. 2. ed. New Jersey: Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-471-47741-9.
- [45] SOARES, J. M. et al. Exchange-spring behavior in nanopowders of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2$. *Applied Physics Letters*, v. 98, p. 072502, 2011.

- [46] MOURA, C. et al. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto. *Vetor*, v. 16(1/2), p. 35–46, 2006.
- [47] GOY, R. C.; ASSIS, O. B. G.; CAMPANA-FILHO, S. P. Produção de esferas de quitosana. *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, n. 33, p. 31–34, 2004.
- [48] DAMIAN, C. et al. Quitosana: Um amino polissacarídeo com características funcionais. *Alim. Nutr.*, v. 16, n. 2, p. 195–205, 2005.
- [49] CATÃO, A. J. L. *Estudo de adsorção de íons cobre (II) em esferas de quitosana e esferas de quitosana reticulada*. Monografia (Curso de Química Industrial) — Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2012.
- [50] BARROS, F. C. F. et al. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. *Revista Iberoamericana de Polímero*, v. 7(4), p. 232–246, 2006.
- [51] BORDINI, C. V. *Caracterização, estabilidade e propriedades magnéticas do polímero quitosana ferro*. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) — Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí-SC, 2006.
- [52] SANTOS, J. E. dos et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.
- [53] DIAS, F. S. et al. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 160–163, 2008.
- [54] JANEGITZ, B. C. et al. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 879–884, 2007.
- [55] CARVALHO, T. V. *Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo*. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

- [56] YANG, Y. et al. Synthesis and characterization of iron-based alloy nanoparticles for magnetorheological fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. 2030–2018, 2008.
- [57] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 1978. (Series in Metallurgy and Materials). ISBN 0-201-01174-3.
- [58] SANTOS, C. D. O. P. *Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen*. UNESP: Instituto de Química, 2009.
- [59] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, v. 2, p. 65–71, 1969.
- [60] NOGUEIRA, N. A. S. *Sinterização de nanopartículas de $NiAl_2O_4$ por gelatina comestível*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- [61] THE MAUD program. Disponível em: <<http://www.ing.unitn.it/~maud/>>. Acesso em: 26 nov. 2014.
- [62] OLIVEIRA, T. F. de. *Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X*. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [63] GOBBO, L. de A. *Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento portland*. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) — Universidade de São Paulo, 2009.
- [64] GOBBO, L. de A. *Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld*. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) — Universidade de São Paulo, 2003.
- [65] YOUNG, R. A. *The Rietveld method*. New York: Oxford University Press, 1995. (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, 5).

- [66] CONCEIÇÃO, O. L. de A. *Acoplamentos magnéticos em nanopartículas núcleo-casca $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{FeCo-CoO}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{FeCo-FeO}$* . Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2013.
- [67] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 406–410, 2000.
- [68] GÜTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X. *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Germany: Springer, 2011.
- [69] JAFFARI, G. H. et al. Stabilization of surface spin glass behavior in core-shell $\text{Fe}_6\text{Co}_3\text{Fe}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 108, p. 063921, 2010.
- [70] LÓPEZ-ORTEGA, A. et al. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Physics Reports*, v. 553, p. 1–32, 2015.
- [71] DELPLANCKE, J.-L. et al. Magnetic nanopowders: Ultrasound-assisted electrochemical preparation and properties. *Chem. Mater.*, v. 12, p. 946–955, 2000.

Apêndice: Depósito de Patente

Número de registro de depósito de patente junto ao INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial): BR 10 2015 003870 4

Data: 24/02/2015

5 **PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
COM ESTRUTURA DE NÚCLEO/CASCA USANDO QUITOSANA**

A presente invenção refere-se a um novo processo de síntese de nanopartículas magnéticas com estrutura de núcleo/casca com alta cristalinidade, utilizando o método de redução química em solução aquosa de
10 quitosana. As nanopartículas foram obtidas espontaneamente, a temperatura ambiente, dispersas em solução macromolecular, sem a utilização de solventes orgânicos ou quaisquer condições experimentais mais drásticas. Este novo método permite o desenvolvimento desse material fazendo uso da quitosana como um coordenador iônico dos íons metálicos na solução precursora, e o
15 uso do glutaraldeído como agente reticulante presente na solução de quitosana, o que possibilita a produção de nanopartículas com uma faixa de tamanho e morfologia altamente controláveis. Além disso, pode-se controlar a espessura da casca das nanopartículas.

Nanopartículas magnéticas têm sido intensivamente estudadas nos
20 últimos anos devido a importantes propriedades magnéticas, apresentadas, por exemplo, por materiais ferromagnéticos como a liga FeCo. Esses materiais apresentam altos valores de: magnetização de saturação, anisotropia magnetocristalina, temperatura de Curie e permeabilidade magnética. Alguns exemplos de aplicações propostas têm sido reportados como inovações
25 tecnológicas, entre os quais podemos citar a aplicação em ferrofluidos, biossensores, mídias e armazenamentos magnéticos, além do uso na biomedicina. Para o processo de preparação, nanopartículas metálicas podem ser obtidas por meio de reações químicas entre os cloretos metálicos e o borohidreto de sódio, usando o método de redução por borohidreto.

30 O processo desenvolvido nesta invenção possibilita a produção de nanopartículas magnéticas de $\text{CoFe@CoFe}_2\text{O}_4$ a partir da mistura de dois diferentes cloretos metálicos, o FeCl_2 e o CoCl_2 , usando o método de redução química em solução aquosa de quitosana. Devido à capacidade de coordenação iônica da quitosana, os íons metálicos são distribuídos
35 homoganeamente na solução precursora em escala molecular. Uma variação desse método de obtenção das nanopartículas consistiu na presença do glutaraldeído como agente reticulante na solução aquosa formada pela

dissolução da quitosana e dos íons metálicos. Em se tratando das cadeias de quitosana, o processo de reticulação ocorre por meio de ligações covalentes que levam à formação de bases de Schiff pela reação química entre um grupo aldeído da molécula de glutaraldeído com um grupo amino da molécula de quitosana. A Figura 1 mostra um organograma detalhado da presente invenção, no qual podemos observar cada etapa do processo de síntese aqui apresentado.

Um exemplo do procedimento detalhado do processo de síntese demonstrado nesta patente é descrito a seguir. Os sais metálicos de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em solução aquosa de ácido acético 2 % a concentração de 0,020 M e 0,080 M, respectivamente. Em seguida, a quitosana com grau de desacetilação de 90 % foi adicionada às soluções dos sais, em uma concentração de 20 g L^{-1} . As soluções foram mantidas sob agitação magnética durante aproximadamente 24 h, a temperatura ambiente, constituindo, assim, as amostras de sais metálicos solubilizados em uma solução aquosa de quitosana. As soluções obtidas foram transferidas para um sistema de agitação mecânica sob uma temperatura aproximada de $3 \text{ }^\circ\text{C}$ para a síntese do material. A síntese das nanopartículas magnéticas com núcleo/casca foi feita a partir da adição da solução do agente redutor NaBH_4 , a concentração de 0,5 M, por gotejamento, à solução polimérica. A formação das nanopartículas ferromagnéticas ocorreu instantaneamente e espontaneamente após a adição da solução do agente redutor, levando à formação de uma dispersão coloidal enegrecida, fato este utilizado como indicativo da obtenção das nanopartículas ferromagnéticas. O sistema foi mantido sob agitação por 120 min. O material produzido foi centrifugado e submetido a diversas lavagens usando água Mili-Q e, por fim, álcool etílico. A secagem foi realizada em um forno horizontal, sob um fluxo de N_2 , durante 4 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o resfriamento, o material obtido foi mantido sob vácuo em um dessecador antes de serem feitas as análises. Por meio desse processo de síntese, temos desenvolvido metodologia específica a fim de obter nanopartículas magnéticas com estrutura de núcleo/casca com alta cristalinidade, com uma faixa de tamanho, morfologia e espessura de casca definidas.

REIVINDICAÇÕES

1) Método para a produção de uma série de pós de partículas nanocristalinas magnéticas com estrutura núcleo-casca, cuja fórmula geral é $MFe_2@MFe_2O_4$, onde M é um íon metálico divalente ou uma combinação de íons metálicos divalentes como Co, Ni, Zn, Cu, caracterizado pelo fato do processo de síntese ocorrer utilizando o método de redução química em solução aquosa de quitosana, agindo aqui como um coordenador iônico dos íons metálicos na solução precursora.

2) Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de utilizar uma mistura de soluções de cloretos metálicos com concentrações entre 0,020 M e 0,100 M, além de soluções de quitosana a uma concentração de 20 g L⁻¹ e do agente redutor NaBH₄, em concentrações de 0,5 a 1,0 M.

3) Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de utilizar amostras de quitosana com diferentes graus de desacetilação, que variaram de 60 a 90 %.

4) Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizado por utilizar o glutaraldeído como agente reticulante para a obtenção de géis de quitosana e dispersão dos cloretos metálicos no gel. Nesse processo, a concentração do glutaraldeído pode variar de 5 a 10 % (v/v) em solução volumétrica de quitosana.

5) Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizado pela obtenção de nanopartículas com tamanhos médios entre 5 e 25 nm e com espessura da casca entre 1 e 5 nm.

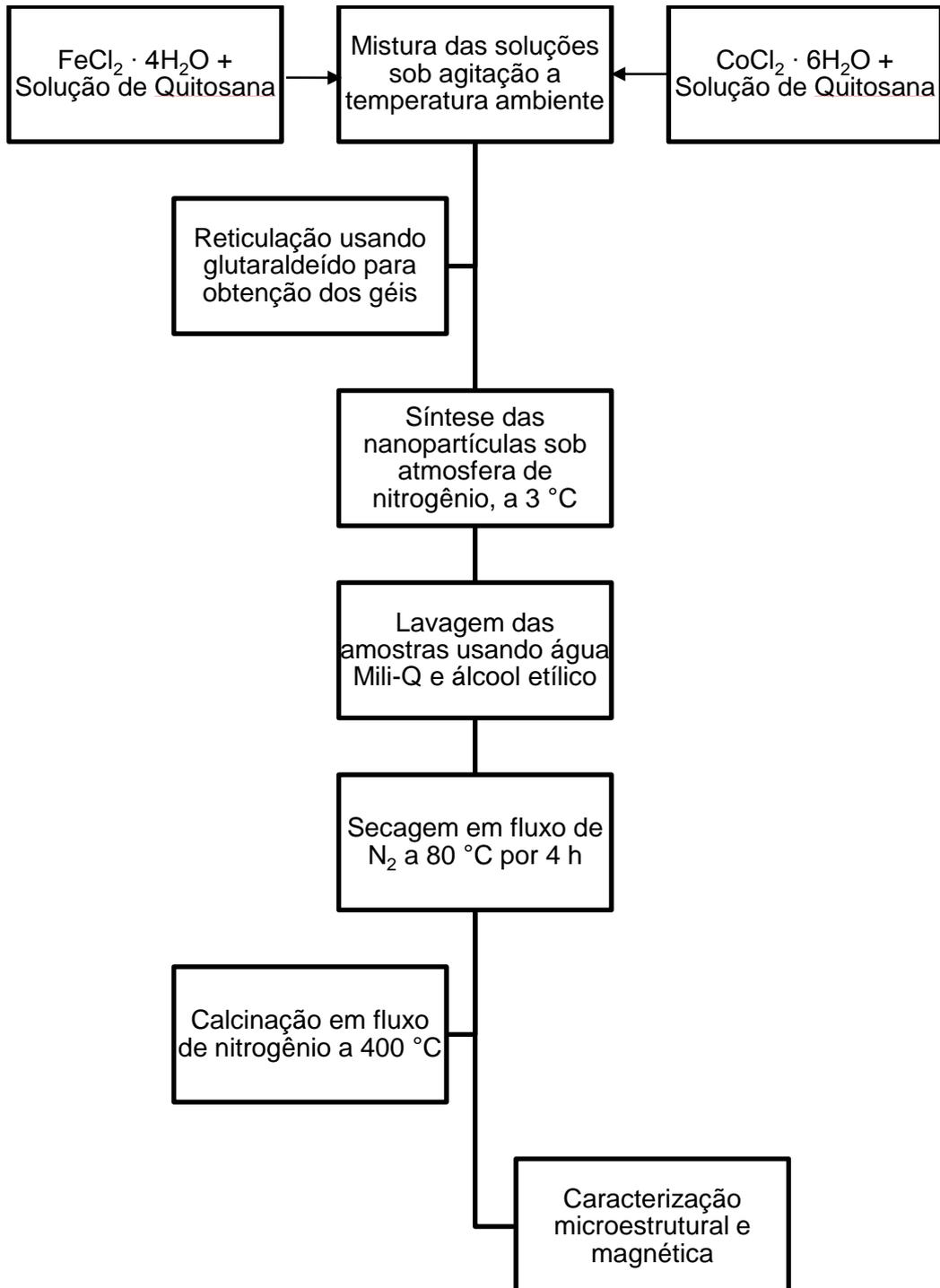


Figura 1

RESUMO

Patente de Invenção: **“PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM ESTRUTURA DE NÚCLEO/CASCA USANDO POLÍMERO NATURAL”**.

- 5 O presente invento trata de um novo processo de síntese de nanopartículas magnéticas com estrutura núcleo-casca à base de quitosana caracterizado por obter partículas por meio de redução química usando borohidreto de sódio. O meio utilizado foi um meio polimérico no qual a quitosana funcionou como um coordenador iônico a fim de produzir nanopartículas com uma faixa de tamanho
- 10 e morfologia altamente controlados em condições experimentais amenas.